

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

О. О. МУРАЄВА

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
З ДИСЦИПЛІНИ

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ
АНАЛІЗУ ВОДИ

*(для студентів 2-3 курсу денної і заочної форм навчання
напряму підготовки 6.060103 – Гідротехніка (водні ресурси))*

Харків – ХНУМГ ім. О. М. Бекетова – 2015

Мураєва О. О. Конспект лекцій з дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу води» (для студентів 2 – 3 курсів денної та заочної форм навчання на-пряму підготовки 6.060103 – *Гідротехніка (водні ресурси)*) / О. О. Мураєва; Хар-ків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бе-кетова, 2015. – 64 с.

Автор: к.х.н., доц. О. О. Мураєва

Рецензент: к.х.н., доц. Т. Д. Панайотова

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 3 від 24.10.2014

ЗМІСТ

Передмова.....	5
Тема 1 Загальна характеристика фізико-хімічних методів аналізу	6
1.1 Особливості та області використання фізико-хімічних методів аналізу.....	6
1.2 Класифікація фізико-хімічних методів аналізу.....	7
1.3 Основні прийоми визначення вмісту речовин за результатами фізико-хімічного аналізу.....	8
Тема 2 Оптичні методи аналізу	10
2.1 Головні характеристики електромагнітного випромінювання.....	10
2.2 Класифікація оптичних методів аналізу.....	13
Тема 3 Фотометричний метод аналізу.....	14
3.1 Загальна характеристика метода.....	14
3.2 Теоретичні основи фотометричного метода аналізу. Головний закон світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера.....	15
3.3 Умови та обмеження придатності закону Бугера-Ламберта-Бера.....	16
3.4 Класифікація фотометричного методу аналізу.....	17
3.4.1 Візуальна колориметрія.....	17
3.4.2 Фотоелектроколориметрія.....	18
3.4.3 Спектрофотометрія.....	19
3.5 Прилади фотометричного аналізу. Умови і застереження при проведенні фотометричних вимірів	19
3.6 Способи визначення концентрації речовин за результатами фотометрії.....	22
3.7 Контрольні запитання.....	24
Тема 4 Рефрактометричний метод аналізу.....	25
4.1 Закони відбиття і заломлення світла. Показник заломлення.....	25
4.2 Фактори, що впливають на значення показника заломлення.....	28
4.3 Граничний (критичний) кут. Повне внутрішнє відбиття.....	29
4.4 Практичне вимірювання показника заломлення.....	30
4.5 Визначення концентрації речовин за показником заломлення.....	32
4.6 Контрольні запитання.....	33
Тема 5 Нефелометричний і турбідиметричний методи аналізу.....	34
5.1 Нефелометричний метод аналізу.....	34
5.2 Турбідиметричний метод аналізу.....	36
5.3 Контрольні запитання.....	37
Тема 6 Електрохімічні методи аналізу.....	37
6.1 Загальна характеристика.....	37
6.2 Класифікація електрохімічних методів аналізу.....	38

Тема 7 Кондуктометричний метод аналізу.....	39
7.1 Класифікація провідників струму.....	39
7.2 Питома електропровідність.....	39
7.3 Фактори, що впливають на питому електропровідність.....	40
7.4 Еквівалентна електропровідність.....	42
7.5 Пряма кондуктометрія та її практичне використання в аналізі води.....	45
7.5.1 Визначення солемісту води.....	46
7.5.2 Визначення ступеня і константи дисоціації слабких електролітів.....	47
7.5.3 Визначення розчинності малорозчинних сполук.....	47
7.6 Кондуктометричне титрування.....	47
7.7 Контрольні запитання.....	51
Тема 8 Потенціометричний метод аналізу.....	51
8.1 Загальна характеристика метода.....	51
8.2 Електродні потенціали. Рівняння Нернста.....	53
8.3 Класифікація електродів у потенціометрії.....	54
8.4 Класифікація потенціометричних методів аналізу.....	59
8.4.1 Метод прямої потенціометрії. Визначення рН розчинів.....	59
8.4.2 Потенціометричне титрування.....	61
8.5 Контрольні запитання.....	62
Список джерел.....	63

Передмова

Курс «Фізико-хімічні методи аналізу води» входить до циклу дисциплін природничої або практичної підготовки студентів, які навчаються на II–III курсах денного і заочного навчання екологічного факультету ХНУМГ за напрямом підготовки 6.060103 – Гідротехніка (Водні ресурси), фахове спрямування «Раціональне використання водних ресурсів»

Контроль стану водного господарства країни є одним з головних чинників у розв'язанні багатьох проблем водопостачання, водовідведення та охорони навколишнього середовища. Цей контроль здійснюють за допомогою різних методів фізико-хімічного аналізу, вивченням яких займається дисципліна «Фізико-хімічні методи аналізу води».

Беручи до уваги професійну спрямованість та інтереси студентів, а також обмежений обсяг годин для вивчення предмету, на кафедрі хімії ХНУМГ був розроблений скорочений курс дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу води», в якому зроблено наголос на вивченні теоретичних основ різних фізико-хімічних методів аналізу, і можливості його застосування в аналізі води.

Метою вивчення навчальної дисципліни студентами є:

- отримання знань про склад об'єктів навколишнього середовища та наявність у водах речовин-забруднювачів і токсикантів;
- оволодіння базовими знаннями з теорії різних фізико-хімічних методів аналізу водних середовищ;
- практичне опанування методик сучасних фізико-хімічних методів;
- спроможність оптимально вибрати відповідний метод аналізу при визначенні того чи іншого показника якості води;
- здатність інтерпретувати та опрацьовувати результати фізико-хімічних визначень.

Основними завданнями вивчення дисципліни є:

- навчити студентів навичкам роботи в хімічній лабораторії;
- набуття практичних навичок проведення хімічного і фізико-хімічного аналізів й роботи з певними приладами та обладнанням;
- навчити студентів проводити математичну обробку результатів прямих і опосередкованих вимірювань.

Вивчають дисципліну на базі загальної, органічної та аналітичної хімії.

На результати вивчення цієї дисципліни безпосередньо спираються: виробнича практика з отримання робочої професії «хімік-лаборант», дисципліна «Хімія води» і спецдисципліни навчального плану.

ТЕМА 1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

1.1 Особливості та області використання фізико-хімічних методів аналізу

Фізико-хімічні (інструментальні) методи аналізу (ФХМА) об'єднують групу методів, що ґрунтуються на вимірюванні за допомогою певних приладів (інструментів) певних фізичних властивостей речовин або їх розчинів, які виникають або змінюються в ході проведення аналізу.

Величина фізичної властивості, яка функціонально пов'язана з концентрацією або масою компонента, що визначається, називається *аналітичним сигналом*. Як аналітичний сигнал у ФХМА можуть використовуватися, наприклад, інтенсивність випромінювання чи поглинання світла, сила струму, електропровідність, різниця потенціалів тощо.

Якість вимірів оптичних сигналів характеризується точністю, достовірністю, правильністю, відтворюваністю (збіжністю), розміром похибок вимірів:

- *точність вимірювань* – головна характеристика якості вимірювання, що відображає близькість результатів вимірювання до істинного значення фізичної величини, що вимірюється.
- *правильність вимірювань* – характеристика якості вимірювань, що відображає близькість до нуля середнього значення похибок їх результатів;
- *достовірність вимірювань* – характеризує ступінь довіри до результатів вимірювання;
- *відтворюваність (збіжність) вимірювань* – параметр, який відображає близькість повторних результатів вимірювань однієї величини, виконаних в різних умовах (час, місце, методики);
- *похибка вимірювання* – відхилення результату вимірювання від істинного значення вимірюваної фізичної величини:

$$\Delta = x - x_{\text{ист.}}$$

де x – результат вимірювання величини X ; $x_{\text{ист.}}$ – її істинне значення.

Достовірність оцінки похибок визначають на основі законів теорії ймовірності та математичної статистики.

Переваги фізико-хімічних методів аналізу

1. Низька межа виявлення від 10^{-5} – 10^{-10} %. Хімічними методами аналітичної хімії (гравіметрія чи титриметрія) визначити настільки малі кількості речовин неможливо. Ці методи аналізу дозволяють визначати вміст речовин з межею виявлення 10^{-1} – $10^{-4}\%$.

2. Висока селективність (вибірковість) методів. Це дозволяє визначати речовини в сумішах без їх поділу та виділення, що робить ФХМА незамінними у виробництві речовин високої і надвисокої чистоти, абсолютно необхідних сучасній науці і техніці.

3. Висока експресність методів, що визначається витратами часу на аналіз при його використуванні. Багато фізико-хімічних методів значно швидші (експресніші) хімічних методів.

4. Можливість автоматизації та комп'ютеризації аналізів.

5. Дистанційність аналізу – можливість проведення аналізу на відстані (наприклад, аналіз ґрунту на Місяці, вимір радіації в Чорнобилі).

6. Недеструктивність – можливість виконання аналізу без руйнування зразка, що має велике значення, наприклад, для криміналістики, медицини.

Недоліки фізико-хімічних методів аналізу

1. Складність апаратури та її висока ціна.

2. Багатоопераційність – необхідність використання еталонів, юстировки приладів, приготування розчинів, побудова градуйованих графіків, що призводить до зниження точності аналізу, тому що на кожній операції може відбутися збій.

3. Гірша відтворюваність у порівнянні з хімічним аналізом.

4. Похибка визначення вмісту речовини може сягати від 5 до 10% і навіть 20%, тоді як у класичному хімічному аналізі всього 0,5-1%.

1.2 Класифікація фізико-хімічних методів аналізу

Загалом фізико-хімічні методи аналізу поділяють на 2 основні групи:

1. Власне фізико-хімічні методи, які ґрунтуються на вимірюванні фізичних або фізико-хімічних властивостей (параметрів) системи після проведенні хімічної реакції з об'єктом аналізу.

2. Фізичні методи аналізу, які ґрунтуються на вимірюванні фізичних властивостей (параметрів) системи без проведення хімічних реакцій.

Загальна кількість ФХМА перевищує декілька десятків, за браком часу ми розглянемо найбільш поширені.

Залежно від природи фізичного параметра системи, що вимірюють, розрізняють наступні методи:

1. *Оптичні методи* – ґрунтуються на вимірюванні оптичних властивостей речовин.

2. *Електрохімічні методи* – ґрунтуються на вимірюванні електрохімічних властивостей речовин.

3. *Хроматографічні методи* – ґрунтуються на вибіркового поглинанні (адсорбції) окремих компонентів аналізованої суміші різними адсорбентами. Сюди входять методи газової і газорідинної хроматографії, рідинної розподільної, тонкошарової, іонообмінної та інших видів хроматографії.

4. *Радіометричні методи* – ґрунтуються на вимірюванні радіоактивних властивостей речовин.

5. *Термічні методи* – ґрунтуються на вимірюванні теплових ефектів реакцій або процесів.

1.3 Основні прийоми визначення вмісту речовин за результатами фізико-хімічного аналізу

Майже у всіх фізико-хімічних методах для встановлення вмісту чи складу речовини використовують два основні методичні прийоми: метод прямих вимірювань і метод титрування (непрямі вимірювання).

У методах прямих вимірювань використовується залежність аналітичного сигналу від природи аналізованої речовини та її концентрації. Кількісною характеристикою аналітичного сигналу є його інтенсивність I . Залежність інтенсивності аналітичного сигналу I від концентрації C має різний характер. Часто ця залежність виражається лінійним співвідношенням

$$I = kC, \quad (1.1)$$

де k – константа, C – концентрація речовини.

В практиці фізико-хімічного аналізу найбільше поширення мають наступні методи прямого кількісного визначення речовин:

- метод градуйованого (калібрувального) графіка;
- метод молярної властивості (метод калібрувальних коефіцієнтів);
- метод добавок.

Усі ці методи ґрунтуються на використанні комплексу стандартних зразків (еталонів).

Стандартний зразок – речовина чи матеріал, чиї відповідні властивості вивчені і розглядаються як прийнятні для тих досліджень, в яких він використовується (калібрування приладів, верифікація методик чи виконання аналізу).

Метод градуйованого (калібрувального) графіка. В цьому методі вимірюють інтенсивність отриманого аналітичного сигналу I в декількох стандартних зразках або стандартних розчинах і будують градуйований графік, зазвичай в координатах $I=f(C)$, де C – концентрація визначаємого компонента в стандартному зразку або стандартному розчині (рис. 1).

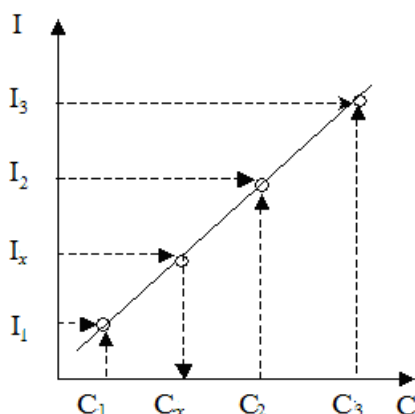


Рисунок 1 – Калібрувальний графік при визначенні концентрації речовини

Далі, за тих же умов вимірюють інтенсивність сигналу в аналізованій пробі I_x і за градуйованим графіком знаходять концентрацію визначаємого компонента C_x .

Метод молярної властивості (метод калібрувальних коефіцієнтів).

Якщо достовірно встановлено, що градуйований графік є прямою лінією, яка проходить через початок координат, і ця лінійна залежність виконується безперечно, тоді вимірюють аналітичний сигнал кількох стандартних зразків або розчинів та розраховують калібрувальний коефіцієнт $k = I_{cm}/C_{cm}$. Якщо C_{cm} вимірюють у моль/л, то k – молярна властивість. У тих же умовах вимірюють інтенсивність сигналу I_x в пробі, яку аналізують, і за співвідношенням $C_x = I_x/k$ розраховують концентрацію. За точністю цей метод не поступається першому, але простіший у використанні.

Метод добавок. В цьому методі спочатку вимірюють інтенсивність аналітичного сигналу в розчині речовини (I_x), що аналізують, з концентрацією C_x . Далі додають до розчину відому кількість цієї ж речовини (C_{cm}) і знову визначають інтенсивність сигналу (I_{x+cm}).

Інтенсивність аналітичного сигналу в розчині, що досліджують

$$I_x = kC_x$$

Інтенсивність аналітичного сигналу в розчині після додавання C_{cm} .

$$I_{x+cm} = k(C_x + C_{cm})$$

Тоді

$$\frac{I_x}{I_{x+cm}} = \frac{C_x}{C_x + C_{cm}} \Rightarrow C_x = \frac{I_x C_{cm}}{I_{x+cm} - I_x}$$

Метод добавок дозволяє одержувати достатньо точні результати при концентраціях речовин, які лежать на межі виявлення.

Непрямі методи ФХМА. До непрямих методів ФХМА відносяться *титриметричні методи*.

В ході титрування вимірюється інтенсивність аналітичного сигналу I і будується крива титрування в координатах $I-V$, (де V – об'єм доданого титранту, мл). Точка еквівалентності знаходиться за кривою титрування. Вигляд кривих титрування може бути різний через те, що інтенсивність аналітичного сигналу по-різному залежить від концентрації речовини, що визначають, титранту чи продукту реакції. Для визначення точки еквівалентності необхідно вибрати для вимірювання такий параметр розчину, щоб на кривій титрування у точці еквівалентності був помітний стрибок, злам або різка зміна кута нахилу прямих чи дотичних до кривих. Для точнішого фіксування точки еквівалентності, інколи будують залежність від об'єму титранту не самого аналітичного сигналу, а його першої або другої похідної. Типи кривих титрування будуть розглянуті далі, в конкретних методах фізико-хімічного аналізу.

ТЕМА 2 ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Оптичні методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні оптичних властивостей речовин (поглинання, розсіювання, відбиття, заломлення, поляризація, випромінювання світла), які виникають під час взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням.

У різні часи, пояснюючи природу світла, вчені дотримувалися різних поглядів. Одні вважали світло *електромагнітними хвилями* й обґрунтовано доводили це, посилаючись на явища інтерференції, дифракції і поляризація світла. Інші, прихильники *корпускулярної* теорії, уявляли світло як потік особливих мікрочасток – фотонів, які мають масу, енергію та імпульс. Такий погляд також мав експериментальні підтвердження (фотоефект, ефект Комптона, тиск). Гіпотезу про подвійну природу світла (*корпускулярно-хвильовий дуалізм*) уперше висловив А. Ейнштейн.

ЦІКАВО! Кожен фотон завжди рухається зі швидкістю світла і несе квант енергії. При взаємодії з речовиною фотон передає свою енергію одному або декільком електронам, після чого фотона більше не існує. Фотон - це дивовижна частинка, яка має енергією, імпульс, але не має маси! Фотон "приречений" завжди літати зі швидкістю світла.

Властивості фотона:

1. Не має стану спокою.
2. Не має маси спокою ($m = 0$).
3. Електрично нейтральна частинка ($q = 0$).
4. Швидкість його руху дорівнює швидкості світла у всіх системах відліку.
5. Енергія фотона пропорційна частоті відповідного електромагнітного випромінювання (формула Планка): $E = h\nu$.

Слід зазначити, що корпускулярно-хвильовий дуалізм властивий не лише світлу, а й усім мікрочастинкам.

2.1 Головні характеристики електромагнітного випромінювання

До хвильових характеристик електромагнітного випромінювання відносяться: довжина хвилі (λ) частота коливань (ν), хвильове число ($\bar{\nu}$), до корпускулярних характеристик – енергія (E), маса (m) та імпульс фотона (p).

Розглянемо більш докладно ці характеристики випромінювання.

Хвильові характеристики:

1. Довжина хвилі λ – це найменша відстань між двома точками, що коливаються в однакових фазах або це відстань між найближчими максимумами (рис. 2).

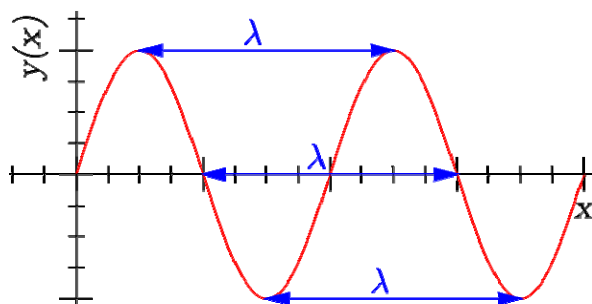


Рисунок 2– Довжина хвилі λ

Вимірюється λ в метрах, нанометрах, ангстремах, мікронах.

1 нм (нанометр) = 10^{-9} м;

1 А (ангстрем) = 0,1 нм = 10^{-10} м;

1 мкм (мікрон) = 10^{-6} м.

2. Частота коливань ν показує число коливань за 1 сек. Вимірюється в Гц (Герцах); $1 \text{ Гц} = \frac{1}{\text{сек}}$.

Довжина хвилі λ і частота коливань ν пов'язані між собою співвідношенням:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (2.1)$$

де c – швидкість поширення світла у вакуумі, що дорівнює $3 \cdot 10^{10}$ см/сек ($3 \cdot 10^8$ м/сек, $3 \cdot 10^5$ км/сек).

ЦІКАВО!

1. Відстань навколо землі (по екватору) 40078 км. Зі швидкістю світла за 1 сек Землю можна облетіти 7 разів.

2. Від Сонця до Землі 150 мільйонів км. Сонячне світло доходить за 8 хв. 19 сек.

3. Хвильове число $\bar{\nu}$ показує число хвиль, що припадають на 1 м. Це величина зворотна довжині хвилі:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.2)$$

Розмірність хвильового числа м^{-1} (см^{-1} , н^{-1}).

Корпускулярні характеристики

1. Енергія фотону E визначається за рівнянням Планка:

$$E = h\nu, \quad (2.3)$$

де $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · сек - стала Планка.

Розмірність енергії Дж (Джоуль)

З урахуванням рівняння (2.1), рівняння (2.3) набуває наступного вигляду:

$$E = \frac{hc}{\lambda}. \quad (2.4)$$

З рівнянь (2.3) і (2.4) випливає, що чим більше довжина хвилі λ електромагнітного випромінювання, тим менше енергія цього випромінювання, тим менш шкідливим є це випромінювання.

2. Маса фотону m може бути обчислена за допомогою трьох рівнянь: $E = mc^2$ – рівняння Ейнштейна і рівнянь (2.1) та (2.4), виходячи з того, що

$$mc^2 = h\nu, \text{ тоді} \\ m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{c\lambda}. \quad (2.5)$$

3. Імпульс фотону p – це добуток маси на швидкість фотону:

$$p = mc. \quad (2.6)$$

З урахуванням рівняння (2.5) рівняння (2.6) набуває вигляду:

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (2.7)$$

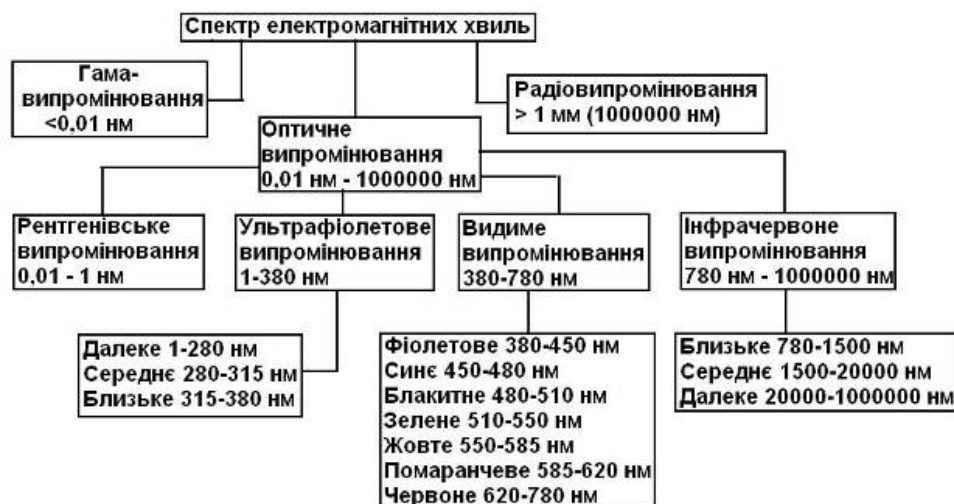
Завдяки наявності у фотонів імпульсу при поглинанні або відбитті випромінювання вони створюють тиск (тиск випромінювання).

У таблиці 1 наведені приклади хвильових і квантових проявів електромагнітного випромінювання.

Таблиця 1 – Характер прояву властивостей електромагнітних випромінювань

Хвильові властивості випромінювання	Квантові властивості випромінювання
Відбиття	Фотоефект
Заломлення	Ефект Комптона
Інтерференція	Відбиття
Поляризація	Тиск
Дисперсія	

Електромагнітні випромінювання різних довжин хвиль утворюють *електромагнітний спектр*. Залежно від довжини хвилі виділяють наступні ділянки спектру:



Випромінювання однієї довжини хвилі має назву *монохроматичного* випромінювання. Випромінювання, що складається з декількох випромінювань різної довжини хвилі, називають *поліхроматичним*.

Оптичний діапазон – це ділянка електромагнітного спектру з довжиною хвилі від 100 до 10000 нм. Його поділяють на три області:

- ультрафіолетова (УФ) – 100–380 нм;
- видима (В) – 380–760 нм;
- інфрачервона (ІЧ) – 760–10 000 нм.

Загальна назва УВІ – діапазон.

2.2 Класифікація оптичних методів аналізу

Залежно від характеру взаємодії речовин з електромагнітним випромінюванням розрізняють наступні методи:

1. Абсорбційний метод аналізу – ґрунтується на здатності молекул (атомів) речовин поглинати електромагнітне випромінювання. До нього належать:

а) *колориметричний метод аналізу* – ґрунтується на візуальному порівнянні кольору або інтенсивності забарвлення стандартного та досліджуемого розчинів;

б) *фотоелектроколориметричний метод аналізу* – ґрунтується на вимірюванні світлопоглинання немонохроматичного світла *вузького діапазону* випромінювання видимої частини спектру речовинами за допомогою приладів (фотоелектроколориметрів) із спрощеним способом монохроматизації;

в) *спектрофотометричний метод аналізу* – ґрунтується на вимірюванні поглинання монохроматичного світла речовинами в ультрафіолетовій (УФ), видимій чи інфрачервоній (ІЧ) частинах спектру;

г) *атомно-абсорбційний метод аналізу* – ґрунтується на вимірюванні поглинання монохроматичного світла атомами речовин, що знаходяться в газоподібному стані.

2. Нефелометричний метод аналізу (нефелометрія) ґрунтується на вимірюванні інтенсивності світлового потоку, розсіяного твердими частинками, що знаходяться у розчині в завислому стані.

3. Турбідиметричний метод аналізу (турбідиметрія) ґрунтується на вимірюванні інтенсивності потоку світла, що пройшло крізь розчин, в якому містяться завислі частинки. Інтенсивність зменшується внаслідок поглинання і розсіювання світлового потоку. Застосовується для аналізу суспензій, емульсій, каламутних розчинів.

4. Рефрактометричний метод аналізу (рефрактометрія) – ґрунтується на вимірюванні показника заломлювання світла розчином.

5. Люмінесцентний метод аналізу – ґрунтується на вимірюванні випромінювання, що з'являється в результаті виділення надлишку енергії збудженими атомами аналізованої речовини.

6. Емісійний спектральний метод аналізу – ґрунтується на дослідженні світла, що випромінюється газоподібними атомами речовини.

ТЕМА 3 ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

3.1 Загальна характеристика

Фотометричний метод аналізу має поширене застосування для визначення концентрації речовин (іонів) у воді чи інших розчинниках. Він ґрунтується на вимірюванні інтенсивності поглинання електромагнітного випромінювання оптичного УВІ діапазону спектра однорідною системою і об'єднує під єдиною назвою методи 1(а-в).

Джерелом УВІ випромінювання є, наприклад, Сонце. Загалом, око людини сприймає сонячне світло як біле (незабарвлене) світло. Насправді, біле світло - це поліхроматичне світло, що складається з 7 монохроматичних випромінювань, кожне з яких має власну довжину хвилі (480-760 нм) і колір. Вперше це було доведено Іссааком Ньютоном (1671 р.). Він пропустив промінь білого світла крізь скляну тригранну піраміду і на екрані за пірамідою побачив веселку – 7 різнокольорових смуг, кожна з яких відповідає якомусь монохроматичному випромінюванню з певною довжиною хвилі і кольором. Традиційно умовно виділяють сім кольорів веселки в послідовності зменшення довжини світлової хвилі:

червоний (< 740 нм), оранжевий (помаранчевий), жовтий, зелений, блакитний, синій, фіолетовий (> 380 нм).

Цю послідовність легко запам'ятати за *мнемонічною* формулою, кожне слово якої розпочинається на літеру, що відповідає кольору:

Чому – Червоний

Питаю – Помаранчевий

Життя – Жовтий

Зникає – Зелений

Без – Блакитний

Сонця – Синій

Фарб – Фіолетовий

Більш відомою є мнемонічна формула на *російській* мові:

Каждый — Красный

Охотник — Оранжевый

Желает — Жёлтый

Знать — Зелёный

Где — Голубой

Сидит — Синий

Фазан — Фиолетовый

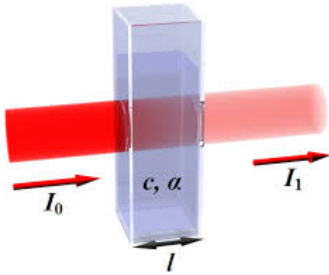
Кожна однорідна система має властивість вибірково поглинати випромінювання певної довжини хвилі. Розчини речовин, які поглинають світло з УФ- або ІЧ – ділянок спектру безбарвні. Розчини речовин, які поглинають світло з видимої ділянки спектру (380-760 нм), мають певне забарвлення.

Колір будь-якого забарвленого розчину є додатковим до кольору випромінювання, що поглинається.

Наприклад, якщо розчин речовини поглинає жовте світло, то забарвлення цього розчину буде синім і навпаки.

3.2 Теоретичні основи фотометричного методу аналізу. Головний закон світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера

Практичне застосування фотометричного методу визначення концентрації речовин (іонів) у розчинах ґрунтується на використанні *об'єднаного закону світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера*.



При проходженні монохроматичного світла з інтенсивністю (I_0) крізь шар однорідного розчину з товщиною (ℓ) і молярною концентрацією поглинаючих світло часток (C) частина світла поглинається ($I_{\text{погл.}}$), розсіюється ($I_{\text{розс.}}$) та відбивається від стінок кювети ($I_{\text{відб.}}$), тому інтенсивність світла, що пройшло (I) менша, ніж I_0 , тобто

$$I_0 = I_{\text{погл.}} + I_{\text{розс.}} + I_{\text{відб.}} + I.$$

Величини $I_{\text{розс.}}$ і $I_{\text{відб.}}$ малі й приблизно сталі при використанні ідеальних розчинів і однакових чистих кювет, тому їх значеннями можна знехтувати. Тоді

$$I_0 = I_{\text{погл.}} + I.$$

Зменшення інтенсивності світла, що проходить крізь розчин, підкоряється *об'єднаному закону Бугера – Ламберта – Бера*:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C \ell}, \quad (3.1)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла;

I – інтенсивність світла, що пройшло крізь шар розчину поглинаючої речовини;

ε – молярний коефіцієнт поглинання або молярний коефіцієнт екстинкції, що характеризує власні властивості речовини поглинати світло певної довжини хвилі, залежить від природи речовини і розчинника, довжини хвилі, температури й не залежить від концентрації і товщини шару розчину; л/моль • см;

C – молярна концентрація поглинаючої речовини, моль/л;

ℓ – товщина поглинаючого шару (товщина кювети), см.

У логарифмічній формі рівняння (3.1) має вигляд:

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\varepsilon C \ell \quad \text{або} \quad \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon C \ell. \quad (3.2)$$

Здатність розчинів *пропускати* монохроматичне світло характеризується *коефіцієнтом пропускання* або просто *пропусканням* (T) і розраховується як

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{у долях}) \quad \text{або} \quad T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (\text{у процентах}). \quad (3.3)$$

Здатність розчинів *поглинати* монохроматичне світло характеризується *оптичною густиною* (D), яка пов'язана з T (в долях) рівнянням:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T}, \quad (3.4)$$

або якщо T (%)

$$D = 2 - \lg T. \quad (3.5)$$

Для абсолютно прозорих розчинів речовин $T=1(100\%)$, $D=0$;

Для абсолютно непрозорих розчинів речовин $T=0$, $D=\infty$.

Беручи до уваги рівняння (3.4) отримуємо рівняння об'єднаного закону Бугера-Ламберта-Бера у формі, що придатна для практичного застосування:

$$D = \varepsilon C \ell \quad (3.6)$$

Закон Бугера-Ламберта-Бера: оптична густина розчину D з певною товщиною поглинаючого шару ℓ прямо пропорційна концентрації розчину C .

Графічно залежність D від C має вигляд прямої, що проходить через початок координат.

З рівняння (3.6) витікає фізичний сенс ε – це оптична густина розчину, концентрація якого 1 моль/л при товщині поглинаючого шару 1 см.

Якщо концентрацію розчину брати не в моль/л, а у відсотках (%), то замість молярного коефіцієнта поглинання ε слід використовувати *питомий коефіцієнт (показник) поглинання*, який позначають $A_{1\text{см}}^{1\%}$. Він чисельно дорівнює оптичній густині розчину, що містить 1 г речовини в 100 мл розчину, при товщині шару в 1 см. Тоді закон Бугера-Ламберта-Бера має вигляд:

$$D = A_{1\text{см}}^{1\%} \cdot W \cdot \ell, \quad (3.7)$$

де W – концентрація речовини в розчині, що показує скільки грамів розчиненої речовини міститься в 100 мл розчину.

Між молярним і питомих коефіцієнтами поглинання має місце наступне співвідношення:

$$\varepsilon = A_{1\text{см}}^{1\%} \cdot \frac{M}{10}, \quad (3.8)$$

де M – молярна маса речовини, що визначають, г/моль.

3.3 Умови та обмеження придатності закону Бугера-Ламберта-Бера

Закон Бугера-Ламберта-Бера придатний для застосування при виконанні таких умов і обмежень:

1. Світло повинно бути монохроматичним, а його потік паралельним.
2. Закон придатний тільки для розбавлених розчинів ($< 0,01M$).
3. Температура вимірювань повинна бути незмінною.
4. При певній довжині хвилі повинні поглинати тільки частки одного виду, тобто в розчині не повинні проходити побічні реакції (гідроліз, окислення-відновлення, комплексоутворення тощо), які призводять до паралельного утворення інших продуктів, що поглинають світло.

3.4 Класифікація фотометричного метода аналізу

Класифікація фотометричного аналізу здійснюється за трьома ознаками:

- залежно від довжини хвилі світла, що поглинається;
- залежно від способу монохроматизації світла;
- залежно від способу вимірювання поглинання світла.

Залежно від конкретної наявності тих чи інших ознак розрізняють наступні групи методів фотометрії:

- візуальна колориметрія;
- фотоелектроколориметрія;
- спектрофотометрія.

3.4.1 Візуальна колориметрія. До візуальної колориметрії відносяться такі методи, в яких оцінку інтенсивності забарвлення розчинів, що досліджують, роблять неозброєним оком. Визначення проводять у поліхроматичному білому світлі. До візуальної колориметрії відносяться:

- метод стандартних серій;
- метод колориметричного дотитровування, або дублювання;

Метод стандартних серій. При виконанні аналізу методом стандартних серій інтенсивність забарвлення аналізованого забарвленого розчину порівнюють з забарвленнями серії спеціально приготованих стандартних розчинів з відомими концентраціями, при однаковій товщині шару розчинів. Найчастіше такі визначення проводять у спеціальних колориметричних пробірках або циліндрах.

Метод колориметричного дотитровування (дублювання) ґрунтується на порівнянні інтенсивності забарвлень досліджуваного розчину речовини і розчину порівняння. *Розчин порівняння (холоста проба)* – це дистильована вода, що містить усі реактиви в таких же кількостях, що й досліджуваний розчин, і який дотитровують стандартним розчином речовини, що досліджують, до зрівняння його забарвлення із забарвленням досліджуваного розчину.

Розглянемо цей метод на конкретному прикладі визначення іонів Cu^{2+} .

Визначення міді (II) ґрунтується на реакції взаємодії іонів Cu^{2+} з амоніаком з утворенням комплексних сполук, що мають інтенсивне синьо-фіолетове забарвлення. Для визначення вмісту іонів Cu^{2+} необхідно виконати два досліді:

дослід 1– до певного об'єму води, що досліджують, додають певний об'єм 5%-вого розчину амоніаку, в результаті чого вона набуває синьо-фіолетового забарвлення певної інтенсивності;

дослід 2– до також (як у досліді 1) об'єму розчину порівняння (дистильована вода) додають такий же об'єм (як у досліді 1) 5%- вого розчину амоніаку (забарвлення не буде). І далі цей розчин титрують стандартним розчином солі міді (1мг Cu^{2+} /мл) до зрівнювання забарвлень обох розчинів.

При однаковому забарвленні в однакових об'ємах містяться однакові кількості забарвлених речовин. Знаючи об'єм доданого стандартного розчину з відомим вмістом речовини, можна розрахувати її концентрацію $X(Cu^{2+})$ у досліджуваному розчині

$$X(Cu^{2+}) = \frac{C \cdot V_1 \cdot 1000}{V_2} \quad \text{мг/л,}$$

де C – концентрація вихідного робочого розчину (1мг міді в 1 мл розчину);

V_1 – об'єм робочого розчину, який пішов на дотитровування, мл;

V_2 – об'єм досліджуваної проби води, що аналізували, мл.

Переваги візуального методу колориметричного аналізу:

- техніка визначення проста, немає необхідності в складному, дорогому обладнанні;
- око спостерігача може оцінювати не тільки інтенсивність, але й відтінки забарвлення розчинів.

Недоліки візуального методу колориметричного аналізу:

- необхідність приготування серії стандартних розчинів;
- неможливо порівнювати інтенсивність забарвлення розчину в присутності інших забарвлених речовин;
- при тривалому порівнюванні інтенсивності забарвлення очі людини втомлюються, і помилка визначення збільшується;
- суб'єктивність визначень, яка збільшується в разі слабого забарвлення розчину, що аналізують.

Похибка визначення вмісту речовин методом візуальної колориметрії може досягати 5-10%.

3.4.2 Фотоелектроколориметрія – ґрунтується на вимірюванні поглинання монохроматичного світла вузького діапазону хвиль ($\lambda \pm 20 \div 40$ нм), яке проходить крізь забарвлений розчин за допомогою приладів, які називають фотоелектроколориметрами (ФЕК, ЛМФ, КФК). Фотоелектроколориметрію, зазвичай, використовують для визначення концентрації речовин у видимому діапазоні спектру 380-760 нм.

Етапи фотоелектроколориметричного аналізу. Проведення фотометричного аналізу складається з наступних етапів:

1. *Проведення фотометричної реакції*, мета якої переведення досліджуваного компонента в забарвлену речовину, що поглинає електромагнітне випромінювання видимої ділянки спектру певної довжини хвилі. Для цього до розчину компоненту, що визначають, додають певний реагент, який утворює з компонентом забарвлену речовину (за хімічною природою, зазвичай, це або комплексна сполука, або продукт окисно-відновної реакції). До кольорових реакцій, які використовуються в фотометрії, пред'являються наступні *вимоги*:

- висока швидкість утворення забарвленої сполуки;
- отримана забарвлена сполука повинна мати сталий склад;
- забарвлення повинно бути стійким і не руйнуватися під дією світла.

2. *Вибір оптимальних умов фотометрування* – вибір світлофільтра і товщини кювети (див. розділ 3.5).

3. *Вимірювання інтенсивності поглинання електромагнітного випромінювання (світлопоглинання) забарвленим розчином.*

Відносна похибка фотоелектроколориметричних визначень речовин може сягати 2-5%.

3.4.3 Спектрофотометрія – найбільш довершений метод фотометричного аналізу. Він ґрунтується на визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання монохроматичного світла певної довжини хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання досліджуваної речовини. Розрізняють

спектрофотометрію в інфрачервоній, видимій і ультрафіолетовій області. В ультрафіолетовій і видимій області проявляються електронні спектри молекул, в інфрачервоній області – коливальні спектри. Спектрофотометрія у видимій області і УФ-областях дозволяє оцінювати ступінь чистоти речовин, ідентифікувати по спектру різні сполуки, визначити константи дисоціації кислот і основ, досліджувати процеси комплексоутворення. ІЧ-спектри служать джерелом інформації про структуру молекулярних сполук і широко застосовуються для ідентифікації органічних речовин.

Криву залежності поглинання від довжини хвилі або хвильового числа називають *спектром поглинання* речовини. Ця крива є специфічною характеристикою певної речовини. Якісний аналіз речовин за їх спектрами поглинання проводять двома способами: а) за відомими параметрами спектра поглинання досліджуваної речовини; б) порівняння спектрів поглинання розчину стандартної речовини і розчину досліджуваної речовини одного й того ж складу.

Для визначення концентрації розчинів спектрофотометричним методом, як і в інших фотометричних методах, використовують закон Бугера-Ламберта-Бера.

На відміну від фотоколориметричних визначень, у спектрофотометрії можна аналізувати не тільки забарвлені, але й безбарвні розчини. В останньому випадку аналіз проводять не у видимій, а в УФ- або ІЧ-ділянках спектра.

Основним видом приладів для спектрофотометрії є спектрофотометри, в яких, на відміну від фотоелектроколориметрів, монохроматизація забезпечується не світлофільтрами, а спеціальними оптичними пристроями – монохроматорами, які дозволяють безперервно змінювати довжину хвилі електромагнітного випромінювання, що проходить крізь розчин, який аналізують.

Відносна похибка спектрофотометричних визначень індивідуальних речовин не перевищує 2%.

3.5 Прилади фотометричного аналізу.

Умови і застереження при проведенні фотометричних вимірів

Вимірювання пропускання $T(\%)$ або поглинання D світла проводять за допомогою фотоелектроколориметрів (ФЕК, ЛМФ, КФК) у видимій частині спектру і спектрофотометрів (СФ) – в УФ-, видимій - і ІЧ - частинах спектру. Ці прилади мають схожу конструкцію і відрізняються тільки способом монохроматизації світла. Головними конструктивними вузлами цих приладів є:

1. *Джерело випромінювання.* В залежності від робочого діапазону приладу і цілей дослідження розрізняють наступні джерела випромінювання:

- а) *лампа розжарювання* – застосовується в діапазоні хвиль 350–3500 нм;
- б) *воднева лампа* – застосовується в діапазоні хвиль 220–350 нм.

2. *Система лінз, дзеркал, діафрагм* – потрібні для створення паралельності потоку випромінювання.

3. *Монохроматор* – пристрій для вибіркового виділення з суцільного спектру джерела випромінювання вузького інтервалу довжин хвиль.

У фотоелектроколориметрах для монохроматизації найчастіше використовують *скляні абсорбційні* світлофільтри, що здатні вибірково пропускати немонохроматичне випромінювання достатньо вузької ділянки спектру ($\lambda \pm 20 \div 40$ нм). Розповсюдження також мають інтерференційні чи інтерференційно-поляризаційні світлофільтри.

Вибір світлофільтра. При вимірюванні світлопоглинання надзвичайно важливим є правильний вибір світлофільтра. Кожен світлофільтр має власну криву пропускання $T = f(\lambda)$ (рис. 4) і характеризується двома сталими для кожного світлофільтра параметрами (вказуються в паспорті світлофільтра):

- $\lambda_{\text{еф.}}$ – ефективна довжина хвилі випромінювання, яке максимально пропускається світлофільтром;
- $(\lambda_1 - \lambda_2)$ – полуширина пропускання – це інтервал хвиль, при якому пропускання світла дорівнює 50%.

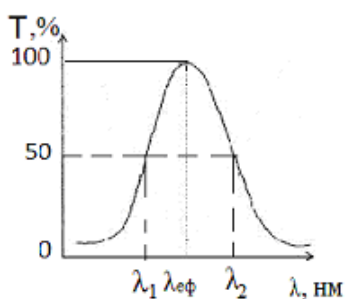


Рис. 4 – Спектр пропускання світлофільтра;

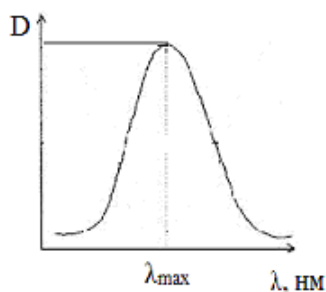


Рис. 5 – Спектр поглинання розчину;

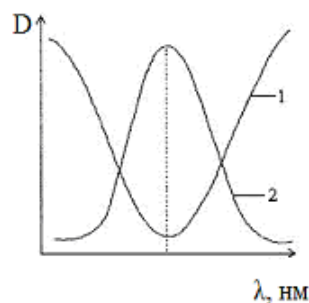


Рис. 6 – Спектри поглинання: 1 – світлофільтр; 2 – розчин.

Кожна речовина характеризується своїм спектром поглинання $D = f(\lambda)$ (рис. 5). Положення максимуму спектру поглинання (λ_{max}), характер і вигляд спектру є важливими оптичними характеристиками речовини. У забарвлених речовин λ_{max} лежить у видимій частині спектру.

Принцип вибору світлофільтра: світлофільтр для кожного розчину вибирають таким чином, щоб максимальне поглинання розчином речовини співпадало з максимальним пропусканням (мінімальним поглинанням) світла цієї ж довжини хвилі світлофільтром (рис. 6) тобто бажано, щоб $\lambda_{\text{еф.}} = \lambda_{\text{max}}$.

Практично світлофільтр вибирають наступним чином:

1 спосіб. Готують інтенсивно забарвлений розчин визначеної речовини. Вимірюють пропускання (поглинання) цього розчину з кожним світлофільтром. Придатним для фотометрії буде світлофільтр, при використанні якого розчин буде мати мінімальне пропускання T (або максимальне поглинання D).

2 спосіб. Якщо розчин має певне забарвлення, то світлофільтр можна вибрати за спеціальними таблицями (див. табл. 2). Відомо, що колір розчину прямо зумовлений кольором світла, яке поглинається розчином і є до нього додатковим. Наприклад, якщо розчин має синє забарвлення, то це означає, що він максимально поглинає жовте світло і отже при фотометруванні слід використовувати жовтий світлофільтр. І навпаки, якщо розчин жовтий, то світлофільтр повинен бути синім.

Таблиця 2– Колір розчину і відповідні їм світлофільтри

Колір розчину	Область максимального поглинання променів розчином, нм	Колір світлофільтра
Жовто-зелений	400-450	Фіолетовий
Жовтий	450-480	Синій
Оранжевий	480-490	Зелено-синій
Червоний	490-500	Синьо-зелений
Пурпурний	500-560	Зелений
Фіолетовий	560-575	Жовто-зелений
Синій	575-590	Жовтий
Зелено-синій	590-625	Оранжевий
Синьо-зелений	625-700	Червоний

У спектрофотометрах використовують монохроматори, які дають практично монохроматичне випромінювання ($\lambda \pm 0,5 \div 2$ нм) – це диспергуючі призми або дифракційні ґратки.

4. *Оптика*. При роботі у видимій і ближній ІЧ – частинах спектру всі оптичні деталі й кювети скляні. При роботі в УФ- частині спектру застосовують кварцеву оптику і кювети.

Вибір товщини кювети. Оскільки $D = \varepsilon C \ell$, то вочевидь, що збільшення товщини кювети ℓ відповідно призводить до зростання чутливості визначення D . Тобто здається, що слід використовувати кювети з великою товщиною світлопоглинаючого шару. Однак це не є правильним тому, що зі збільшенням товщини шару ℓ суттєво зростають втрати на розсіювання світла. Кювети з товщиною шару більшою, ніж 5 см, для фотометрії розчинів загалом не виготовляють.

Практично для вибору товщини кювети розчин визначаємої речовини середньої концентрації фотометрують в кюветах різної товщини з вибраним світлофільтром. Емпірично встановлено, що *оптимально придатною є кювета, оптична густина D розчину в якій знаходиться в інтервалі 0,2- 0,6*.

5. *Фотоелемент* (приймач випромінювання) – використовується для перетворення енергії світла на електричну енергію. Це металева пластина, на яку напиляють шар напівпровідника (селен, сірчисте срібло). Потік світла, що падає на фотоелемент, збуджує в ньому електричний струм (фотострум). Сила фотоструму пропорційна інтенсивності потоку світла.

6. *Підсилювач сигналу*.

7. *Прилад-індикатор (міліамперметр)* – для реєстрації фотоструму. Шкала міліамперметру градуйована в одиницях пропускання $T(\%)$ або поглинання D .

Залежно від способу вимірювання розрізняють одно – і двопроменеві прилади. На рисунку 7 наведена принципова оптична схема однопроменевого фотоелектроколометра ЛМФ-72.

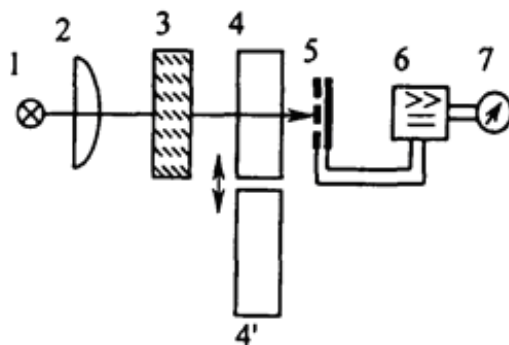


Рисунок 7 – Оптична схема фотоелектроколориметра ЛМФ-72М:
 1– джерело світла, 2– система лінз; дзеркал і діафрагм; 3– світлофільтр;
 4,4'– кювети з розчином порівняння і розчином, що фотометрують;
 5– фотоелемент; 6– підсилювач; 7– прилад-індикатор (міліамперметр)

Умови і застереження при проведенні фотометричних вимірів

При проведенні фотометричних вимірів потрібно дотримуватися певних умов і застережень:

- кювети повинні бути чистими, зовнішні стінки сухими; до робочої поверхні кювети (нижче рівня розчину) не можна торкатися пальцями; перед заповненням кювети обов'язково прополіскують розчином, що досліджують;
- кювети заповнюють до такого рівня, щоб увесь потік випромінювання проходив крізь шар розчину;
- кювети встановлюють у кюветну камеру завжди однаковим способом, щоб уникнути помилок, пов'язаних з розсіюванням і віддзеркалюванням світла;
- вимірювання виконують тільки при щільно закритій кришці кюветної камери.

3.6 Способи визначення концентрації речовин за результатами фотометрії

1. Метод градуйованого (калібрувального) графіку

- готують 4-6 стандартних (еталонних) розчинів з відомою концентрацією досліджуваної речовини C ;
- при певних світлофільтрі й товщині кювети вимірюють оптичну густину кожного стандартного розчину відносно розчину порівняння, а також розчину, що досліджують (D_x);
- для стандартних розчинів будують градуйований графік залежності оптичної густини від концентрації $D = f(C)$ (рис. 8) і по D_x знаходять C_x .

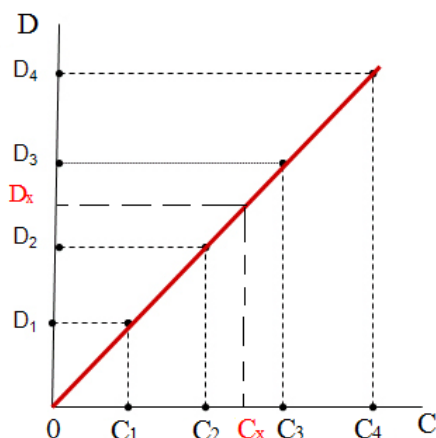


Рисунок 8 – Градуирований графік

Примітка. В якості розчину порівняння можна використовувати:

- розчинник (наприклад, дистильована вода);
- розчинник з реактивами, окрім компоненту, що визначають;
- досліджуваний розчин без реагентів.

Інтервал концентрацій стандартних розчинів має бути таким, щоб концентрація розчину, що досліджують, знаходилася в його середині, а значення оптичної густини повинно бути в межах 0,1-1,9 (менша помилка, максимальне відтворення).

2. Метод порівняння оптичної густини стандартного розчину ($D_{cm.}$) і розчину, що досліджують (D_x).

Цей метод розрахунку концентрації речовин застосовується лише коли відомо, що закон Бугера-Ламберта-Бера виконується беззаперечно:

- проводять вимір оптичної густини стандартного розчину ($D_{cm.}$) і розчину, що досліджують (D_x). Тоді вочевидь, що

$$D_{cm.} = \varepsilon C_{cm.} \ell$$

$$D_x = \varepsilon C_x \ell$$

Якщо $\ell = \text{const}$ і $\varepsilon = \text{const}$, то

$$\frac{D_{cm.}}{D_x} = \frac{C_{cm.}}{C_x} \Rightarrow C_x = \frac{D_x \cdot C_{cm.}}{D_{cm.}}$$

3. Метод домішок

Цей метод застосовується для усунення впливу домішок:

- визначають оптичну густину (D_x) розчину речовини з концентрацією C_x ;
- додають до розчину відому кількість цієї ж речовини ($C_{cm.}$) і знову визначають оптичну густину ($D_{x+cm.}$).

Оптична густина розчину, що досліджують

$$D_x = \varepsilon C_x \ell$$

Оптична густина розчину із стандартною домішкою

$$D_{x+cm.} = \varepsilon (C_x + C_{cm.}) \ell$$

Тоді

$$\frac{D_x}{D_{x+cm.}} = \frac{C_x}{C_x + C_{cm.}} \Rightarrow C_x = \frac{D_x C_{cm.}}{D_{x+cm.} - D_x}$$

3.7 Контрольні запитання

1. Якими процесами в розчині може бути зумовлено зменшення інтенсивності світла, яке пройшло крізь розчин?
2. Які параметри у фотометрії характеризують пропускання і поглинання світла? Як вони позначаються? Який між ними зв'язок? В яких одиницях вони вимірюються?
3. Яку назву має об'єднаний закон світлопоглинання? В якому вигляді його використовують для визначення концентрації речовин?
4. На вимірюванні яких параметрів ґрунтується фотометричний метод аналізу?
5. Що означає термін "градуйований (калібрувальний) графік" у методі фотометрії? Це залежність якого параметру від якого? З якою метою використовують градуйовані графіки?
6. Від яких чинників залежить і не залежить молярний коефіцієнт поглинання ϵ ? Яка розмірність ϵ ?
7. Крива світлопоглинання – це залежність якого параметра від якого?
8. Для чого використовується у фотоелектроколориметрах фотоелемент?
9. Умови і обмеження використання закону Бугера– Ламберта – Бера.
10. Яке випромінювання використовується в фотоколориметрії?
11. Для чого і де використовують абсорбційні світлофільтри? Який принцип вибору світлофільтрів?
12. Які етапи фотоколориметричного аналізу?

ТЕМА 4 РЕФРАКТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Рефрактометрія є одним з найпростіших і доступних оптичних методів аналізу.

Рефракцією (лат. *refractio* – заломлення) називають явище заломлення світлового променя на межі поділу двох різних за своєю природою оптичних середовищ. Кількісною характеристикою заломлення (рефракції) світла є *показник заломлення*.

Рефрактометрія – це оптичний метод аналізу, що ґрунтується на вимірюванні показника заломлення, який є сталою величиною для кожної речовини, її індивідуальною характеристикою.

4.1 Закони відбиття і заломлення світла. Показник заломлення

У різних оптично прозорих середовищах (вакуум, повітря, розчини, скло) світло рухається (поширюється) завжди прямолінійно, але з різною швидкістю, яка залежить від густини середовища (максимальна швидкість світла у вакуумі дорівнює $3 \cdot 10^{10}$ см/с).

При падінні променя світла АО на межу поділу двох різних прозорих середовищ під кутом α , частина світла відбивається від поверхні розділу фаз (промінь ОВ) під кутом γ , а частина світу заломлюється (промінь ОС) під кутом β (рис. 9).

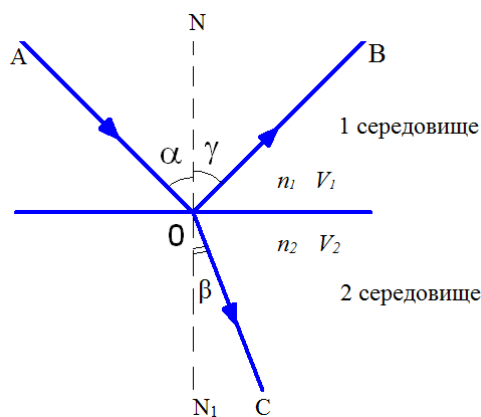


Рисунок 9 – Відбиття і заломлення світла на межі поділу двох середовищ

Кут, утворений падаючим променем АО із перпендикуляром (нормаллю NN_1) до площини поділу середовищ, називається *кутом падіння* променя α .

Кут, утворений відбитим променем ОВ із перпендикуляром (нормаллю NN_1) до площини поділу середовищ, називається *кутом відбиття* променя γ .

Кут, утворений заламаним променем ОС із перпендикуляром (нормаллю NN_1) до площини поділу середовищ, називається *кутом заломлення* променя β .

Закон відбиття світла складається з двох частин і формулюється наступним чином:

- падаючий промінь АО, нормаль NN_1 і відбитий промінь ОВ лежать в одній площині;
- кут падіння α дорівнює куту відбиття γ .

Відбиття світла буває дзеркальним і дифузним або розсіяним. Дзеркальне відбиття характерне для гладких поверхонь, а дифузне (розсіяне) – для шорстких поверхонь.

Закони заломлення світла Снелліуса

Процес заломлення світла підпорядковується двом законам заломлення світла, які часто називають законами Снелліуса:

- падаючий на межу розділу двох оптично неоднорідних середовищ промінь АО, заломлений в друге середовище промінь ОС і нормаль NN_1 , лежать в одній площині;
- відношення синуса кута падіння α до синуса кута заломлення β променя є величиною сталою для двох даних середовищ. Ця стала називається **відносним показником заломлення** другого середовища відносно першого і позначається латинською буквою n_{21} :

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n_{21}. \quad (4.1)$$

Вочевидь, що заломлення променя світла зумовлене зміною швидкості його розповсюдження при переході з одного середовища в інше.

Фізичний сенс відносного показника: він дорівнює відношенню швидкості поширення світла в першому середовищі V_1 до швидкості поширення світла в другому середовищі V_2 :

$$n_{21} = \frac{V_1}{V_2}. \quad (4.2)$$

Іншими словами, n_{21} показує, у скільки разів швидкість світла в першому середовищі більша (або менша) від швидкості світла в другому середовищі.

Якщо першим середовищем є вакуум, то показник заломлення любого середовища відносно вакууму має назву **абсолютного показника заломлення** $n_{\text{абс.}}$:

$$n_{\text{абс.}} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c}{V_2}, \quad (4.3)$$

де c – швидкість світла у вакуумі;

V_2 – швидкість світла в певному середовищі.

Отже, абсолютний показник заломлення $n_{\text{абс.}}$ показує у скільки разів швидкість світла у вакуумі більша, ніж у даному середовищі.

Взаємозв'язок відносного показника заломлення n_{21} з абсолютними показниками заломлення двох середовищ n_1 і n_2

Розглянемо два різні середовища:

1 середовище – абсолютний показник заломлення n_1 ; швидкість поширення світла V_1 ;

2 середовище – абсолютний показник заломлення n_2 ; швидкість поширення світла V_2 .

З рівняння (4.3) випливає, що оскільки

$$V_1 = \frac{c}{n_1}, \text{ а } V_2 = \frac{c}{n_2}, \quad (4.4)$$

то підставивши (4.4) в (4.2) отримуємо:

$$n_{21} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_2}{n_1}. \quad (4.5)$$

Таким чином, закон заломлення Снелліуса в остаточному вигляді має вигляд:

$$n_{21} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}, \quad (4.6)$$

або
$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta \quad (4.7)$$

Оскільки швидкість світла в будь-якому середовищі завжди менше швидкості світла у вакуумі, по-цьому абсолютний показник заломлення реальних середовищ є числом більшим за одиницю. Для повітря, наприклад,

$$n_{\text{пов.}} = \frac{c}{V_{\text{пов.}}} = 1,00027.$$

Вимірювання абсолютного показника заломлення відносно вакууму складна технічна задача. Тому, оскільки показник заломлення повітря не надто відрізняється від одиниці, то на практиці вимірювання показників заломлення рідких і твердих речовин здійснюють відносно повітря. Показник заломлення, який вимірюють відносно повітря, називають просто показником заломлення і позначають літерою n .

Для того, щоб одержати значення абсолютного показника заломлення середовища відносно вакууму, значення показника заломлення середовища відносно повітря потрібно помножити на абсолютний показник заломлення повітря.

Середовище з більшим показником заломлення називається *оптично більш щільним* середовищем, з меншим показником заломлення – *оптично менш щільним* середовищем.

Висновки

1. Абсолютні показники заломлення n_x завжди більше одиниці.
2. Відносні показники заломлення n_{21} можуть бути як більші, так і менші за одиницю, залежно від того, з якими швидкостями поширюється світло в межуючих середовищах, тобто залежно від значення їх абсолютних показників заломлення n_1 і n_2 . Дійсно, з рівняння (4.6) випливає, що:
 - якщо світло падає з середовища менш оптично щільного n_1 (наприклад, повітря) в середовище оптично більш щільне n_2 (наприклад, скло), то кут

падіння α буде більший за кут заломлення β , і $n_1 < n_2$, отже тоді, відносний показник заломлення буде більшим за одиницю ($n_{21} > 1$).

- якщо перехід світла здійснюється у протилежному напрямку (перше середовище є оптично більш щільним, ніж друге), тобто кут $\alpha < \beta$ ($n_1 > n_2$), тоді вочевидь, що $n_{21} < 1$.

4.2 Фактори, що впливають на значення показника заломлення

Вплив різних факторів розглянемо, використовуючи рівняння (4.5):

- **природа речовини** – чим більша густина середовища, тим менша швидкість розповсюдження світла в ньому V_2 , тим більше значення показника заломлення, наприклад, показник заломлення води 1,333, скла – 1,519.

- **концентрація речовини** – з ростом концентрації речовини в розчині показник заломлення збільшується. Це пов'язано із збільшенням густини розчину та зростанням взаємодії світла з речовиною, що приводить до зменшення швидкості світла V_2). Залежність n від концентрації речовини в розчині має вигляд лінійного рівняння:

$$n = n_0 + kC, \quad (4.8)$$

де n_0 – показник заломлення чистого розчинника;

C – концентрація речовини в розчині;

k – емпіричний коефіцієнт.

Графік залежності показника заломлення від концентрації має вигляд прямої не з початку координат (рис. 10).

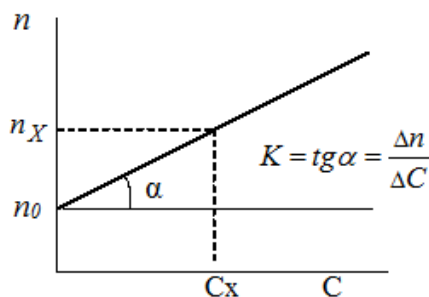


Рисунок 10 – Залежність показника заломлення від концентрації

Цей факт має практичне значення для визначення концентрації речовин в розчинниках. Емпіричний коефіцієнт k розраховується як:

$$k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta n}{\Delta C}. \quad (4.9)$$

- **довжина хвилі падаючого світла λ** . Залежність показника заломлення від довжини хвилі λ називається *дисперсією* D (лат. disperses – розсіяний). Чим менше λ , тим вище показник заломлення (рис. 11).

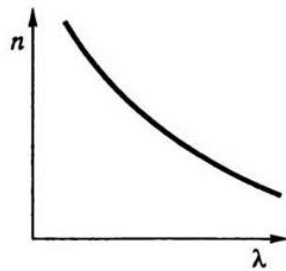


Рисунок 11– Залежність показника заломлення від довжини хвилі

Наслідком дисперсії є розкладання в спектр пучка білого світла при проходженні його крізь скляну призму. Таким чином, очевидно, що максимально заломлюється фіолетове світло, а менш усього – червоне світло.

Для отримання співставних результатів при вимірюванні показників заломлення різних речовин, вимірювання проводять, використовуючи монохроматичне світло однієї довжини хвилі, в основному – жовте світло ($\lambda=589\text{nm}$, D-лінія спектра газоподібного натрію). Це позначається нижнім індексом n_D .

• **температура** – при збільшенні температури показник заломлення зменшується, що зумовлено зменшенням густини розчину і, отже, збільшенням швидкості поширення світла. Для отримання співставних результатів вимірювання показників заломлення проводять при монохроматичному світлі і постійній температурі (зазвичай 20°C), що вказується у вигляді верхнього індексу n^{20} . Таким чином, остаточний запис показника заломлення має вигляд n_D^{20} .

Емпірично встановлено, що в інтервалі температур $15\text{--}25^\circ\text{C}$ із зростанням температури на 1°C показник заломлення зменшується на 0,0005:

$$n_D^t = n_D^{20} - (20 - t) \cdot 0,0005. \quad (4.10)$$

4.3 Граничний (критичний) кут. Повне внутрішнє відбиття

Розглянемо наступну ситуацію: світло падає з середовища оптично більш щільного з показником заломлення n_1 (наприклад, скло) в середовище менш щільне з показником заломлення n_2 (наприклад, розчин). Очевидно тоді, що кут α менше за кут β , а $n_1 > n_2$ (рис. 12,а).

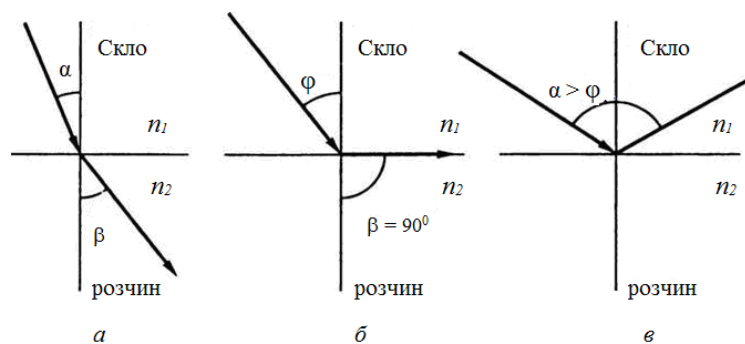


Рисунок 12 – Повне внутрішнє відбиття

Із зростанням кута падіння α зростає і кут заломлення β . Зрештою настане момент, коли із зростанням кута падіння α , кут заломлення β досягне 90° , тобто промінь не ввійде у друге середовище (розчин), а сковзне по поверхні розділу середовищ. Кут падіння, за якого кут заломлення β дорівнює 90° , називають *граничним (критичним) кутом* (φ) (рис. 12 б). Якщо кут падіння α стане більшим за граничний кут φ , то падаючий промінь повністю відіб'ється від межі розділу середовищ. Це явище має назву *повне внутрішнє відбиття* (рис. 12, в). Наприклад, для діамантів повне внутрішнє відбиття відбувається за умов $\alpha = 30^\circ$, тому діаманти так блищать.

Явище повного внутрішнього відбиття використовується в призмах повного відбиття, які дозволяють повертати промені на 90° або 180° . Такі призми застосовуються в оптичних приладах (наприклад, в біноклях, перископах, рефрактометрах і світловодах).

4.4 Практичне вимірювання показника заломлення

У лабораторному практикумі для вимірювання показника заломлення використовують рефрактометр типу Аббе, принципова схема якого наведена на рисунку 13.

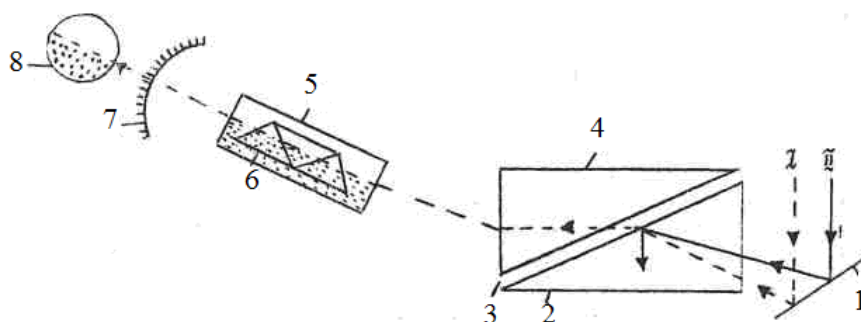


Рисунок 13 – Принципова схема рефрактометра Аббе:

- 1– дзеркало; 2– освітлювальна призма; 3– досліджувана речовина;
- 4– вимірювальна призма; 5– зорова трубка; 6–призма Амічі;
- 7– шкала рефрактометра; 8– об'єктив окуляра

Головною частиною рефрактометра є дві прямокутні призми, стулені діагональними площинами (2,4). Верхня скляна призма з матовою гіпотенузою є *освітлювальна* (2), нижня призма з полірованою гіпотенузою – *вимірювальна* (4).

Біле поліхроматичне світло (денне або електричне) спочатку потрапляє на дзеркало (1), яке знаходиться під призмовим блоком, відбивається від нього і входить в освітлювальну призму (2), від матової грані якої інтенсивно відбивається. Перше заломлення відбувається на межі освітлювальна призма (2) – розчин речовини (3). Друге заломлення відбувається на межі розчин речовини (3) – вимірювальна призма (4) (промінь I на рис. 13). Потім заломлений промінь

потрапляє в зорову трубку (5) і об'єктив окуляру (8). Такий шлях проходять усі промені світла, які падають під кутом меншим, ніж граничний кут φ .

Повертаючи призмий блок відносно джерела світла (маховик зліва) можна домогтися такого його положення, коли кут падіння світла α на освітлювальну призму стане рівним або більшим граничного кута φ . Тоді світло не потрапить ні в розчин, ні в вимірювальну призму, ні в зорову трубку, ні в окуляр внаслідок повного внутрішнього відбиття (промінь II, рис. 13).

Якщо на шляху променів, що виходять з вимірювальної призми, поставити зорову трубу, то нижня половина її поля зору буде темна, а верхня залишиться світлою. При цьому положенні межа світлотіні визначається променем, відповідним граничному куту φ . Іншими словами, якщо $\alpha < \varphi$, то поле зору в окулярі буде освітленим, якщо $\alpha \geq \varphi$ – поле зору в окулярі буде темним. Межа поділу світла і тіні відповідає умові $\alpha = \varphi$.

При вимірюванні показника заломлення кут нахилу призми відносно дзеркала міняють доти, поки межа поділу темної і світлої половин не буде встановлена точно на перехресті окуляра (8). Значення показника заломлення знімають за шкалою (7).

В полі зору об'єктива одночасно видні перехрестя (візирний хрест), межа поділу світла і тіні та шкала показників заломлення з візирної лінією (рис. 14), які жорстко зв'язані з призмий блоком.

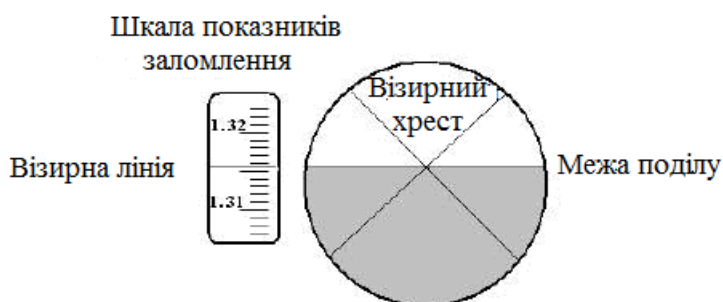


Рисунок 14 – Поле зору об'єктива рефрактометра

Проблемою при вимірюванні показників заломлення є те, що при спостереженні в білому світлі замість різкої межі світла і тіні може утворюватися розмита райдужна смуга, внаслідок дисперсії (розкладання) білого світла. Для усунення райдужності та отримання різкого зображення межі використовують *компенсатор дисперсії* (рис. 13, поз. 6), що складається з двох призм Амічі, які можуть обертатися у взаємно перпендикулярних напрямках. Кожна призма Амічі склеєна з трьох тригранних призм (рис. 15), виготовлених із скла різного гатунку (крон і флінт), підібраних таким чином, що тільки жовті промені не змінюють напрямку, коли проходять крізь призму.

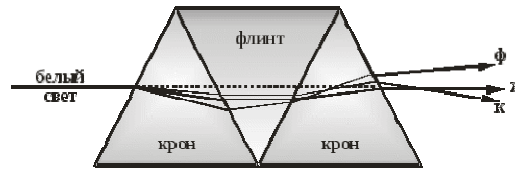


Рисунок 15– Хід променів у призмі Амічі

Тому показник заломлення відносять до жовтої D - лінії натрію. Якщо біле світло проходить через компенсатор при положенні призми I (рис. 16), воно розкладеться в спектр, а при положенні призми II - залишиться не розкладеним, знову збереться в білий промінь, напрямком якого буде тотожним напрямку поширення жовтого променя.

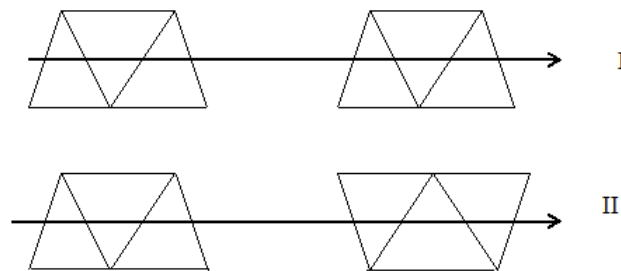


Рисунок 16– Схема двох крайніх положень призми компенсатора

Рефрактометрію використовують для ідентифікації речовин, їх чистоти, визначення концентрації речовин у розчинах. Ідентифікацію проводять шляхом порівняння вимірних і табличних значень показників заломлення. Визначення концентрації речовини здійснюють або методом градуйованого графіка, або розрахунковим методом.

4.5 Визначення концентрації речовин за показником заломлення

1. Метод градуйованого (калібрувального) графіка

- готують 4-6 стандартних розчинів з відомою концентрацією досліджуваної речовини C ;
- виміряють показник заломлення кожного стандартного розчину при певній температурі, а також розчину, який досліджують (n_x);
- для стандартних розчинів будують градуйований графік залежності показника заломлення від концентрації $n = f(C)$ (див. рис. 10) і за n_x знаходять C_x .

2. Розрахунковий метод

Для розчинів різних речовин у широкому діапазоні концентрацій залежність показника заломлення від концентрації розчину може бути як лінійною,

так і нелінійною. Якщо в якомусь інтервалі концентрацій ця залежність лінійна, то рівняння залежності n від концентрації розчину має вигляд

$$n = n_o + F \cdot C, \quad (4.11)$$

де n_o – показник заломлення чистого розчинника;

C – концентрація розчину, %;

F – рефрактометричний фактор.

Рефрактометричний фактор F характеризує величину приросту показника заломлення при збільшенні концентрації розчину на 1%.

Таким чином, концентрацію речовини C можна розрахувати, виходячи з формули (4.11):

$$C = \frac{n - n_o}{F}. \quad (4.12)$$

Рефрактометричний фактор F знаходять експериментально. Для цього вимірюють значення показників заломлення n_1 і n_2 двох розчинів з вмістом визначеної речовини відповідно C_1 і C_2 (у %), після чого розраховують рефрактометричний фактор:

$$F = \frac{n_2 - n_1}{C_2 - C_1}. \quad (4.13)$$

Значення n_1 і n_2 вибирають таким чином, щоб n досліджуваного розчину знаходилося як найближче до n_1 і n_2 , а сам інтервал $(n_2 - n_1)$ був невеликим.

Переваги рефрактометричного методу: висока швидкість, технічна простота і точність вимірювання показника заломлення, незначні витрати речовин і реактивів.

4.6 Контрольні запитання

1. На вимірюванні якого показника ґрунтується рефрактометрія?
2. Які фактори і яким чином впливають на показник заломлення?
3. Що називається абсолютним і відносним показниками заломлення середовища та який їх фізичний зміст?
4. Що таке явище повного внутрішнього відбиття?
5. Який кут називається граничним кутом?
6. Способи визначення концентрацій у рефрактометрії.
7. В яких координатах будують калібрувальний графік у рефрактометрії?
8. Що таке рефрактометричний фактор?

ТЕМА 5 НЕФЕЛОМЕТРИЧНИЙ І ТУРБІДИМЕТРИЧНИЙ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Нефелометричний і турбідиметричний методи застосовуються для аналізу суспензій, емульсій, різних зависей та інших каламутних середовищ.

Згадаємо

Суспензія або завись (від пізньолат. *suspensio* – підвішування;) – дисперсна система з рідким дисперсійним середовищем та твердою диспергованою (дисперсною) фазою, частинки якої достатньо великі, щоб протидіяти броунівському руху. Прикладом суспензії є система «осад-вода»

Емульсія – дисперсна система з рідким дисперсійним середовищем та рідкою дисперсною фазою. Прикладом емульсії є система «масло-вода».

Інтенсивність пучка світла, що проходить крізь каламутне середовище, зменшується за рахунок розсіювання і поглинання світла диспергованими частинками.

5.1 Нефелометричний метод аналізу (нефелометрія). Цей метод визначення концентрації ґрунтується на вимірюванні інтенсивності світлового потоку, розсіяного диспергованими частинками під певним кутом (наприклад, 90°).

При проходженні світлового потоку крізь світлорозсіювальне середовище частинки цього середовища розсіюють світло в різних напрямках з тією ж довжиною хвилі, що і довжина хвилі падаючого світлового потоку. Якщо розміри r часток, що розсіюють світло, менші за довжину хвилі λ світла, яке розсіюється ($r < 0,1 \lambda$), то таке світлорозсіювання називають *релеєвським розсіюванням* і воно підкоряється рівнянню Релея:

$$I_p = I_0 \left[\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} \right] \cdot (1 + \cos^2 \beta) \quad (5.1)$$

де I_p і I_0 – інтенсивність світла, що розсіюється і падає, відповідно;

n_1 і n_2 – показники заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища, відповідно;

N – загальна кількість частинок, що розсіюють світло;

V – об'єм однієї частинки;

λ – довжина хвилі падаючого світла;

r – відстань від частинки, що розсіює світло, до приймача розсіяного світла;

β – кут між напрямком світла, що падає і розсіюється.

При дослідженнях певної дисперсної системи сталими величинами є показники заломлення n_1 і n_2 та значення r і β (зумовлені конструкцією обладнання). Тоді, за цих умов, рівняння (5.1) набуває вигляду:

$$I = k I_0 \frac{NV^2}{\lambda^4}, \quad (5.2)$$

де k – коефіцієнт, що залежить від властивостей системи і типу приладу.

Множник $\frac{1}{\lambda^4}$ вказує на швидке зростання інтенсивності розсіяного світла із зменшенням довжини хвилі падаючого світла. Оскільки червоне світло розсіюється менше будь-якого іншого світла за певних рівних умов, то різні сигнальні вогні (стоп-сигнали, вогні маяка тощо) роблять червоними.

Серйозним ускладненням у практиці нефелометрії є те, що інтенсивність розсіяного світла суттєво залежить від об'єму частинок. Велике значення у зв'язку з цим набуває уніфікація методики приготування суспензії – суворе дотримання концентраційних і температурних умов, порядку та швидкості змішування розчинів, введення захисних колоїдів і т.п. При дотриманні цих умов об'єми частинок суспензії виходять приблизно однакові, а їх розмір цілком задовільно відтворюється від досліду до досліду.

Концентрацію дисперсної фази C можна виразити числом частинок в одиниці об'єму:

$$C = \frac{N}{N_A \cdot V_1}, \quad (5.3)$$

де V_1 – об'єм дисперсної системи (суспензії); N_A – стала Авогадро.

При підстановці рівняння (5.3) в (5.2) отримуємо

$$I_p = k I_0 \frac{N_A \cdot C \cdot V_1 \cdot V^2}{\lambda^4} \quad (5.4)$$

При сталих значеннях N_A , V , V_1 , λ рівняння (5.4) набуває вигляд:

$$I_p = k^* I_0 C \quad \text{або} \quad \frac{I_p}{I_0} = k^* C. \quad (5.5)$$

З рівняння (5.5) випливає, що інтенсивність розсіяного світлового потоку прямо пропорційна концентрації частинок, що знаходяться в розчині.

Введемо позначення: $\frac{I_p}{I_0} = T_{\text{умов.}}$ – умовний коефіцієнт пропускання;

$-\lg \frac{I_p}{I_0} = -\lg T = D_{\text{умов.}}$ – умовна оптична густина. З урахуванням цих позначень рівняння (5.5) набуває вигляд:

$$\boxed{T_{\text{умов.}} = k^* C,} \quad (5.6)$$

А після логарифмування рівняння (5.5)

$$-\lg \frac{I_p}{I_0} = D_{\text{умовн.}} = -\lg k - \lg C;$$

$$\boxed{D_{\text{умовн.}} = B - \lg C} \quad (5.7)$$

Лінійний градуирований графік може бути побудованим як у координатах $T_{\text{умов.}} - C$ (рис. 17,а), так і в координатах $D_{\text{умовн.}} - \lg C$ (рис. 17,б).



Рисунок 17 - Вид градуйованих графіків у нефелометрії

Нефелометрію використовують при визначенні сульфат-іонів у водних суспензіях сульфату барію або хлорид-іонів у водних суспензіях хлориду срібла. Вимірювання проводять за допомогою нефелометрів – приладів, які аналогічні за конструкцією фотометрам, але мають пристрій для спостереження розсіяного світла під кутом 90° до напрямку променя, що падає.

Похибка визначення концентрацій нефелометричним методом може сягати 2-5%.

5.2 Турбідиметричний метод аналізу (турбідиметрія від лат. turbidus – мутний) – метод кількісного аналізу, що ґрунтується на вимірюванні інтенсивності потоку світла, що пройшло крізь розчин, в якому містяться завислі частинки. Інтенсивність зменшується внаслідок поглинання і розсіювання світлового потоку. Турбідиметрія застосовується для аналізу суспензій, емульсій, каламутних розчинів.

При турбідиметричних вимірах через світлорозсіювальне середовище пропускають світловий потік з інтенсивністю I_0 і потім вимірюють його інтенсивність I після проходження крізь світлорозсіювальне середовище. Джерело і приймач випромінювання знаходяться на одній лінії.

При наявності частинок, що розсіюють світло (релеєвське розсіювання), вочевидь, що $I < I_0$. У такому випадку зниження інтенсивності світла, що пройшло крізь каламутний розчин, описується формулою аналогічною рівнянню Бугера-Ламберта-Бера:

$$S = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = kC\ell, \quad (5.8)$$

де S – величина, що відіграє роль оптичної густини; іноді величину S називають *каламутністю*;

k – коефіцієнт пропорційності, який залежить від розміру частинок дисперсійної фази, довжини хвилі падаючого світла; показників заломлення частинок і середовища, л/моль·см;

C – концентрація частинок, що поглинають (розсіюють) світло, моль/л;

ℓ – товщина шару розчину, що поглинає (розсіює) світло, см

Графічно залежність S від C має вигляд прямої, що проходить через початок координат. Отже, для визначення концентрації речовин у розчинах можна використовувати метод градуйованого графіку.

Для турбідиметричних вимірювань придатні колориметри, фотоколориметри, спектрофотометри (як правило, використовують *зелений світлофільтр*). Порядок вимірювань збігається з порядком фотоколориметричних вимірювань. Кількісні визначення проводять з використанням калібрувальної кривої. Турбідиметричний метод має високу чутливість, але його застосування обмежене у зв'язку з тим, що на світлорозсіювання дуже впливає розмір часток, тому при порівнянні стандартів і проби необхідне суворе дотримання ідентичності умов. Метод має менші чутливість і точність, ніж нефелометрія.

Похибка визначення концентрації турбідиметричним методом може бути більшою за 5%.

5.3 Контрольні запитання

1. На вимірюванні яких властивостей розчинів ґрунтуються методи турбідиметрії і нефелометрії?
2. Наведіть основний закон світлорозсіювання (рівняння Релея) і вкажіть величини, що входять в це рівняння.
3. Наведіть основне рівняння, яке використовується в турбідиметрії, і вкажіть величини, що входять в це рівняння.
4. Яких умов необхідно дотримуватися для забезпечення достатньої точності в нефелометричних і турбідиметричних визначеннях?
5. Як пов'язана інтенсивність світла, що пройшло крізь суспензію, з концентрацією аналізованої речовини?
6. Вкажіть переваги і недоліки методів нефелометрії і турбідиметрії.

ТЕМА 6 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

6.1 Загальна характеристика методів

Електрохімічні методи аналізу (ЕХМА) – група методів, що ґрунтуються на вимірюванні та реєстрації параметрів електрохімічних явищ (потенціал електроду, електропровідність, кількість електрики, сила граничного дифузійного струму, ємність, опір, діелектрична проникність тощо), величини яких функціонально пов'язані зі значенням концентрацій компонентів, що аналізують. Електрохімічні явища відбуваються або на електродах, або у міжелектродному просторі.

До позитивних ознак ЕХМА відносяться: низька межа виявлення ($10^{-1} \cdot 10^9$ моль/дм³), висока чутливість і селективність, швидкість відгуку на зміну складу аналізованого об'єкта, легкість автоматизації та можливість дистанційного управління. Тому ЕХМА займають гідне місце серед методів контролю стану навколишнього середовища.

6.2 Класифікація електрохімічних методів аналізу

Залежно від характеру перебігу реакції, яка використовуються при виконанні аналізу, ЕХМА поділяють на три основні групи:

1. Методи, засновані на перебігу електродних реакцій у відсутності електричного струму ($I=0$) – потенціометрія.

2. Методи, засновані на перебігу електродних реакцій під дією електричного струму ($I \neq 0$) – полярографія, вольтамперометрія, електрогравіметрія, кулонометрія.

3. Методи, в яких електродні реакції не протікають – кондуктометрія, діелектрометрія.

За природою аналітичного сигналу, що вимірюється, розрізняють наступні ЕХМА:

потенціометрія – ґрунтується на вимірюванні потенціалу за сталої сили струму;

вольтамперометрія – ґрунтується на вимірюванні сили струму при зміні напруги;

полярографія – ґрунтується на вимірюванні граничного дифузійного струму;

кондуктометрія – ґрунтується на вимірюванні електропровідності з використанням струмів низьких (50-10000 Гц) або високих (більше 1 МГц) частот;

діелектрометрія (діелькометрія) – ґрунтується на вимірюванні діелектричної проникності (ϵ) і тангенса кута діелектричних втрат ($\text{tg}\sigma$), величини яких є функцією як складу, так і хімічної будови речовини, яку аналізують;

електрогравіметрія – ґрунтується на вимірюванні маси речовини, що виділяється на електроді в процесі електролізу розчин;

кулонометрія – ґрунтується на вимірюванні кількості струму, що проходить через розчин за сталого струму чи напруги.

В усіх цих методах концентрацію речовини в розчині або масу речовини визначають прямим або опосередкованим (непрямим) методом.

У *прямому* методі вимірюють аналітичний (фізичний) сигнал, який залежить від концентрації речовини, і розраховують кількість речовини – потенціометрія, кулонометрія, полярографія.

В *опосередкованому* методі розчин з речовиною, що визначають, титрують реагентом точно відомої концентрації, будують криву титрування, за якою знаходять кінцеву точку титрування, і розраховують вміст компонента, що визначають.

ТЕМА 7 КОНДУКТOMETРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

7.1 Класифікація провідників струму

Кондуктометрія (від англ. *conductivity* – електропровідність і *метрія* – міряти) – електрохімічний метод аналізу, що ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів.

Електропровідність характеризує здатність речовин або їх розчинів проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля.

Електричний струм – це спрямований рух заряджених часток.

Розрізняють 2 види провідників струму:

– *провідники 1 роду* – метали. Струм в них створюється вільними електронами, перенесення яких здійснюється в напрямку від негативного до позитивного джерела струму;

– *провідники 2 роду* – розчини електролітів (кислоти, солі, основи), струм в яких переноситься іонами, що утворюються в результаті дисоціації електролітів. Під дією зовнішнього електричного поля катіони рухаються до негативно зарядженого електрода – катода, а аніони – до позитивно зарядженого електрода (анода).

Таким чином, метали мають електронну провідність, а розчини – іонну провідність.

Швидкість руху іонів в розчинах порівняно зі швидкостями руху електронів в металах мала, тому електрична провідність, наприклад, міді та срібла приблизно в 1000 000 разів більше провідності розчинів.

7.2 Питома електропровідність

Електрична провідність (електропровідність) розчину (W) є величиною оберненою його електричному опору (R , Ом)

$$W = \frac{1}{R} \text{ (Ом}^{-1}\text{)}. \quad (7.1)$$

В системі СІ величина Ом^{-1} має назву Сименс (См).

Відомо, що електричний опір *металевого* провідника дорівнює

$$R = \rho \frac{\ell}{S}, \quad (7.2)$$

де ρ – питомий опір, Ом•м;

ℓ – довжина провідника, м;

S – площа поперечного перерізу провідника, м^2 .

Для розчинів електролітів:

ℓ – відстань між електродами, м;

S – площа поперечного перерізу електродів, м^2 .

У кондуктометрії використовують два види електропровідності – це *питома електропровідність* і *еквівалентна електропровідність*.

Питома електропровідність (κ – kappa) – це величина, обернена питомого опору (ρ):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}. \quad (7.3)$$

Беручи до уваги рівняння (7.2), отримуємо остаточну формулу для питомої електропровідності:

$$\kappa = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{1}{R}. \quad (7.4)$$

Вона вимірюється в $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ (або $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) і дорівнює провідності 1 м^3 розчину, що знаходиться між паралельними електродами на відстані 1 м один від одного та площею їх поверхні 1 м^2 . Більш зручною одиницею об'єму для практичного використання в лабораторних умовах є часткова одиниця виміру – кубічний сантиметр (см^3). Тоді питома електропровідність буде вимірюватися в $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ (або $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) і становитиме електричну провідність 1 см^3 розчину, що знаходиться між двома електродами з площею поверхні 1 см^2 і віддаленими один від одного на відстань 1 см . Рівняння (7.4) є головним для вимірів і розрахунків у прямій кондуктометрії.

Розглянемо фізичний сенс питомої електропровідності. Згідно закону Ома $I = \frac{U}{R}$. Тож, опір розчину R буде дорівнювати

$$R = \frac{U}{I}, \quad (7.5)$$

де I – сила тока, А; U – напруга, В.

Отже тоді, з урахуванням рівняння (7.5), рівняння (7.4) набуває наступного вигляду

$$\kappa = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{I}{U}. \quad (7.6)$$

Якщо $S = 1 \text{ м}^2$, $\ell = 1 \text{ м}$ і $U = 1 \text{ В}$, тоді вочевидь, можна сформулювати *фізичний сенс питомої електропровідності*: κ – це електропровідність, яка чисельно дорівнює силі струму I , що проходить крізь шар розчину з поперечним перерізом 1 м^2 , при дії градієнту потенціалу 1 В на одиницю довжини 1 м .

7.3 Фактори, що впливають на питому електропровідність

Питома електропровідність залежить від природи електроліту і розчинника, температури, концентрації іонів у розчині. Розглянемо докладніше вплив цих факторів на питому електропровідність.

1. *Природа електроліту і розчинника.* Природа розчиненої речовини впливає на величину електропровідності за рахунок двох факторів: *характер зв'язку* (чим сильнішим є іонний зв'язок у молекулі електроліту, тим вища ступінь дисоціації і тим вища питома електропровідність); *розмір сольватованих*

іонів (чим більше радіус сольватованого іона, тим менша його швидкість, і тим нижча питома електропровідність).

Розчинник впливає на величину питомої електропровідності також через два параметри: *в'язкість* (чим вона вища, тим менша рухливість іонів, тим менша питома електропровідність) і *діелектричну проникність* (чим вона вища, тим більша питома електропровідність).

2. *Концентрація електроліту.* В умовах однакової температури в будь-якому розчиннику величина питомої електропровідності κ визначається двома факторами, а саме – концентрацією іонів (C) і швидкістю їх руху в розчині (U)

$$\kappa = C \cdot \alpha \cdot F \cdot (U_K + U_A) \cdot 1000, \quad (7.7)$$

де C – молярна концентрація еквівалента, моль-екв/л;

α – ступінь дисоціації електроліту;

U_K, U_A – абсолютні швидкості руху катіона і аніона, відповідно, м²/В·с;

F – число Фарадея, що дорівнює заряду, який повинен пройти через електроліт, щоб на електроді виділився 1 моль одновалентної речовини. $F=96500$ Кл /моль. Число Фарадея розраховується як добуток числа Авогадро (N_A) на заряд електрона (\bar{e}): $F = N_A \cdot \bar{e} = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 96500$ Кл / моль.

Добуток числа Фарадея F на швидкість катіона U_+ або аніона U_- називається *іонною електропровідністю* або *рухливістю* катіона λ_+ або аніона λ_- :

$$\lambda_+ = F U_+ - \text{рухливість катіона, Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{моль-екв};$$

$$\lambda_- = F U_- - \text{рухливість аніона, Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{моль-екв}.$$

Беручи це до уваги, рівняння (7.7) можна записати у вигляді:

$$\text{для слабких електролітів } \kappa = C \cdot \alpha \cdot (\lambda_+ + \lambda_-) \cdot 1000, \quad (7.8)$$

$$\text{для сильних електролітів } (\alpha = 1) \kappa = C \cdot (\lambda_+ + \lambda_-) \cdot 1000. \quad (7.9)$$

З рівнянь (7.8) і (7.9) випливає, що питома електропровідність збільшується із зростанням концентрації іонів C . Разом з тим, характер залежності питомої електропровідності від концентрації для сильних і слабких електролітів різний (рис. 16).

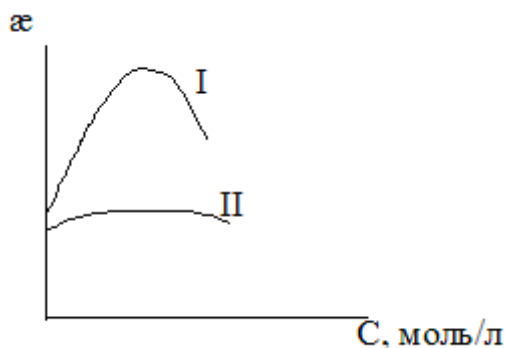


Рисунок 16 – Залежність питомої електропровідності від концентрації:
I- сильні електроліти, II – слабкі електроліти.

У розбавлених розчинах сильних електролітів (I), із зростанням концентрації, питома електропровідність κ спочатку зростає, внаслідок збільшення

кількості іонів. У достатньо концентрованих розчинах починають діяти сили міжйонної взаємодії, внаслідок чого зростає в'язкість розчину, зменшується рухливість іонів, що призводить до зменшення провідності. Для слабких електролітів (II) електрична провідність розчинів мало залежить від концентрації, внаслідок незначного ступеню їх дисоціації (α). Падіння κ у концентрованих розчинах пов'язане із зменшенням ступеню дисоціації із зростанням концентрації ($\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}}$).

3. *Температура.* Електропровідність розчинів суттєво залежить від температури. Підвищення температури на 1К приводить до зростання питомої електропровідності на 2–2,5%. Це пов'язано із зменшенням в'язкості розчину, гідратації іонів і зростанням ступеню дисоціації слабого електроліту.

Залежність питомої електропровідності κ розбавлених розчинів від температури визначена емпірично і має вигляд рівняння:

$$\kappa_t = \kappa_{298} \cdot [1 + a(T - 298) + b(T - 298)^2], \quad (7.10)$$

де κ – питома електропровідність при 298 К; a і b – температурні коефіцієнти електропровідності. Коефіцієнти a і b залежать від природи електроліту: для сильних кислот $a = 0,0164$; для сильних лугів $a = 0,019$; для солей $a = 0,022$; $b = 0,0163(a - 0,0174)$.

7.4 Еквівалентна електропровідність

Під *еквівалентною електропровідністю* (λ -лямбда) розуміють провідність об'єму розчину, що містить 1 моль-екв електроліту, який знаходиться між двома паралельними електродами, відстань між якими 1 м. Одиниця вимірювання λ Ом⁻¹·м² / моль-екв або См·м²/моль-екв.

Еквівалентна і питома електропровідності пов'язані рівнянням:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C \cdot 1000}, \quad (7.11)$$

де κ – питома електропровідність, Ом⁻¹·м⁻¹ ;

C – молярна концентрація еквіваленту, моль-екв/л.

Примітка. Якщо величина κ має розмірність Ом⁻¹·см⁻¹, то λ і κ будуть пов'язані рівнянням $\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C}$, [Ом⁻¹·см²/моль-екв]

Під еквівалентом розуміють частки з одиничним зарядом, наприклад, K^+ , Cl^- , $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{3}Al^{3+}$.

Величину $\frac{1}{C} = V$ називають розведенням. Розведення V – це той об'єм розчину, що містить 1 моль еквівалентів розчиненої речовини.

Отже тоді рівняння (7.11) можна записати наступним чином:

$$\lambda = \frac{\alpha \cdot V}{1000} [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{моль-екв}]; \quad (7.12)$$

З рівняння (7.11) витікає, що з ростом концентрації C еквівалентна електропровідність λ зменшується (рис. 17а). Для сильних електролітів це зумовлено зростанням іон-іонної взаємодії ($K^+ + A^- \rightarrow KA$), а для слабких – зменшенням їх ступеня дисоціації α .

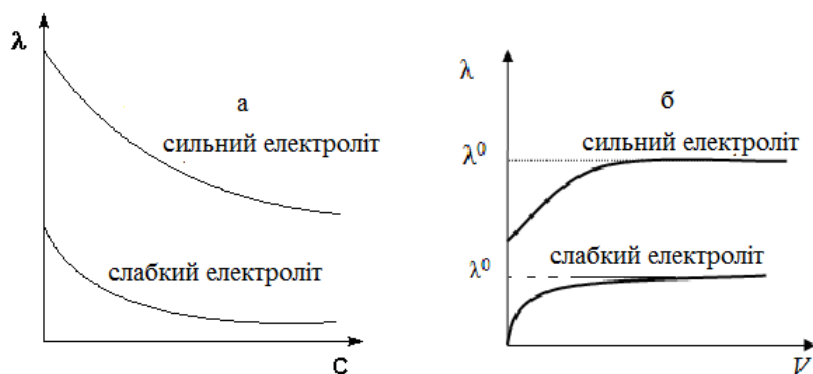


Рисунок 17– Залежність еквівалентної електропровідності λ від концентрації C (а) та від розведення V (б)

З рівняння (7.12) випливає, що з ростом розведення розчину V (зменшення концентрації електроліту в розчині) еквівалентна електропровідність розчинів сильних і слабких електролітів повинна збільшуватися. Це збільшення, дійсно, має місце, але воно не є лінійним (рис. 17б). Величина λ зростає до деякого граничного значення, яке називається *граничною еквівалентною електропровідністю при нескінченному розведенні* (позначають λ^0 або λ^∞). Для сильних електролітів вихід кривої на λ^0 обумовлений зменшенням іон-іонних взаємодій в нескінченно розведених розчинах – кожен іон в розчині існує незалежно, і його руху до відповідного електрода нічого не перешкоджає. Для слабких електролітів вихід кривої на λ^0 зумовлений незначним збільшенням ступеня дисоціації α .

Слід підкреслити, що для розчинів сильних електролітів область граничного розведення простягається до концентрації $0,0001 \text{ н.}$, з невеликою похибкою – до $0,001 \text{ н.}$

У сильно розведених розчинах ($< 0,001 \text{ н.}$) величина λ^0 може бути розрахована за законом Кольрауша:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (7.13)$$

Закон Кольрауша (закон про незалежність руху катіонів та аніонів у нескінченно розведених розчинах): *гранична еквівалентна електропровідність (λ^0 або λ^∞) сильних і слабких електролітів у безмежно розведених розчинах дорівнює сумі граничних іонних електропровідностей (рухливостей) катіона λ_+^0 і аніона λ_-^0 :*

Значення λ_+^0, λ_-^0 є табличними величинами, що залежать від природи катіона і аніона (заряд, розмір) і температури (див. табл. 3).

Таблиця 3– Значення λ_+^0, λ_-^0 при 25° С (Ом⁻¹•см²•моль⁻¹)

Катіони	λ_+^0	Аніони	λ_-^0
H ⁺	362	ОН ⁻	205
K ⁺	76	½ SO ₄ ²⁻	83
½ Pb ²⁺	73	Br ⁻	81
⅓ Fe ³⁺	68	⅓ PO ₄ ³⁻	80
Ag ⁺	64	I ⁻	80
½ Zn ²⁺	56	Cl ⁻	79
½ Mg ²⁺	55	NO ₃ ⁻	74
Na ⁺	52	½ CO ₃ ²⁻	70

З таблиці 3 випливає, що найвищу рухливість мають іони водню H⁺, трохи меншу – іони ОН⁻, усі інші іони – не дуже високу, приблизно однакову (від 50 до 80).

Для більш концентрованих розчинів сильних електролітів (область концентрацій ~0,010 н.) λ^0 можна розрахувати за емпіричним рівнянням Кольрауша-Онзагера (закон квадратного кореня):

$$\lambda = \lambda^0 - k\sqrt{C} \quad (7.14)$$

де k – емпірична константа, що залежить від природи електроліту, розчинника і температури.

Згідно цього рівняння залежність $\lambda = f(\sqrt{C})$ лінійна. Тоді екстраполюючи графік залежності $\lambda = f(\sqrt{C})$ на $C \rightarrow 0$ можна визначити λ^0 (рис. 18,а).

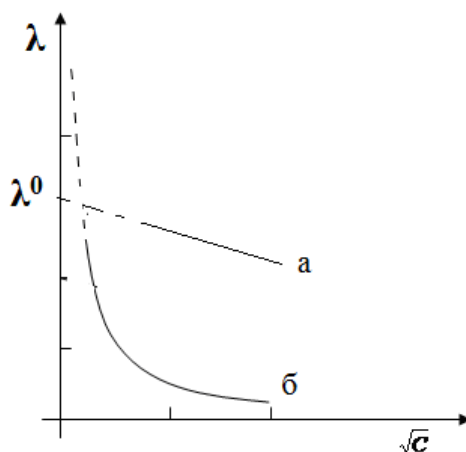


Рис. 18 – Залежність еквівалентної електропровідності λ від \sqrt{C} :
а – сильні електроліти; б – слабкі електроліти

Для слабких електролітів цей спосіб не застосовується, оскільки залежності $\lambda = f(\sqrt{C})$ для них мають нелінійний характер (рис. 18,б).

Для більш високих концентрацій сильних електролітів ($> 0,01$ М) лінійна залежність λ від концентрації описується законом кубічного кореня:

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt[3]{C} \quad (7.15)$$

Залежність еквівалентної електропровідності λ від температури має вигляд рівняння

$$\lambda_t = \lambda_{298}[1 + a(T - 298)] . \quad (7.16)$$

Розрізняють пряму кондуктометрію і кондуктометричне титрування.

7.5 Пряма кондуктометрія та її практичне використання в аналізі води

Пряма кондуктометрія заснована на використанні формули (7.4).

У прямій кондуктометрії вимірюється або питома електропровідність κ , або електричний опір досліджуваного розчину (R). Це здійснюється в спеціальних *кондуктометричних комірках*, головним елементом якої є два платинові електроди. Вимірювання R виконують *компенсаційним методом* – методом компенсації невідомої величини опору досліджуваного розчину опором, що виставляють на магазині опорів. Вимірювання проводять з використанням змінного струму низької частоти ($50\text{--}10^5$ Гц), що дозволяє уникнути поляризації електродів при вимірах.

Пряма кондуктометрія має обмежене застосування в аналізі через те, що навіть мізерний вміст домішок змінює аналітичний сигнал, який реєструється, тому що електрична провідність розчину є адитивною величиною і визначається наявністю всіх іонів в розчині.

Прямою кондуктометриєю, тим не менш, можна визначити важливі параметри якості води: солевміст, ступінь і константу дисоціації слабких електролітів, розчинність малорозчинних електролітів.

7.5.1 Визначення солевмісту води. Солевміст – це загальний вміст солей у воді (мг/л). Визначення солевмісту ґрунтується на тому, що в області розбавлених і помірно концентрованих розчинів електролітів питома електропровідність κ лінійно збільшується із зростанням концентрації. Тож, солевміст можна визначити методом градуйованого графіка.

Алгоритм визначення солевмісту

1. Визначення сталої кондуктометричної комірки

При визначенні солевмісту вимірюють опір розчину R , а питому електропровідність κ розраховують за формулою (7.4). Опір R вимірюють за допомогою кондуктометричної комірки – скляної посудини з платиновими електродами і моста опорів. В комірці відстань між електродами (ℓ) чітко зафіксовано і за будь-яких умов має залишатися постійною. Точно визначити величину цієї відстані, як і площу електродів (S), практично неможливо. Але співвідношення

($K_{\text{ком.}} = \frac{\ell}{S}$), що отримало назву *сталі кондуктометричної комірки*, можна визначити експериментально. Тоді, рівняння (7.4) для κ можна представити як

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{S} = K_{\text{ком.}} \cdot \frac{1}{R}, \quad (7.20)$$

Стала кондуктометричної комірки – індивідуальна характеристика кожної комірки. Для її визначення необхідно виміряти опір розчину будь-якої речовини R , питома електропровідність якого відома в широкому інтервалі температур. Часто для визначення сталої комірки використовують 0,02 М розчин KCl, питома електропровідність якого відома в широкому діапазоні температур. Очевидно тоді, що знаючи κ_{KCl} і R_{KCl} , можна розрахувати $K_{\text{ком.}}$:

$$K_{\text{ком.}} = \kappa_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{KCl}}. \quad (7.21)$$

2. Приготування серії стандартних розчинів з відомим солевмістом і визначення їх питомої електропровідності:

– готують серію стандартних розчинів (5-7 розчинів) з відомим солевмістом;

– для кожного з розчинів виміряють опір R_x , виходячи з якого розраховують питому електропровідність:

$$\kappa = \frac{K_{\text{ком.}}}{R_x} \quad (7.22)$$

– за отриманими даними будують градуйований графік (рис.19) у координатах $\kappa (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1})$ – C (мг/л).

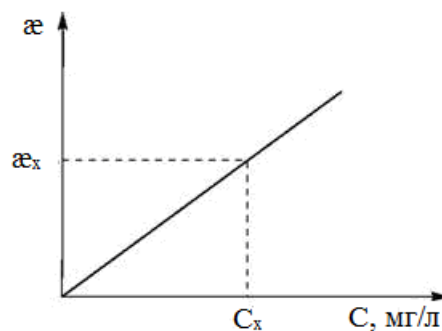


Рисунок 19 – Градуйований графік у кондуктометрії

3. Визначення солевмісту досліджуваної води

Виміряють опір води R_x , що досліджують, обчислюють питому електропровідність κ_x і за градуйованим графіком знаходять солевміст C_x .

Слід підкреслити, що визначений солевміст води, що досліджують, повинен співпадати або бути близьким до мінералізації води – підсумкової концентрації неорганічних солей (мг/л), яка була розрахована за сумою результатів окремих визначень кожного іону.

7.5.2 Визначення ступеня і константи дисоціації слабких електролітів

Для слабких електролітів ступінь дисоціації α дорівнює відношенню еквівалентної електропровідності для розчину певної концентрації λ , розрахованої за даними про κ (див. рівняння 7.11), до граничної еквівалентної електропровідності λ^0 , що розрахована за рівнянням 7.13:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}. \quad (7.23)$$

Відповідно до закону розведення Оствальда константа дисоціації слабких електролітів описується рівнянням:

$$K_\partial = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (7.24)$$

Зважаючи на (7.23) для α , одержуємо рівняння для розрахунку K_∂ :

$$K_\partial = \frac{\lambda^2 C}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)}. \quad (7.25)$$

7.5.3 Визначення розчинності малорозчинних сполук

Якщо відомі рухливості іонів (λ_+^0, λ_-^0), на які дисоціює малорозчинна сполука, і якщо виміряти питому електропровідність насиченого розчину κ , то можна обчислити його концентрацію (розчинність S) за рівнянням

$$S = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{\lambda^0} = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}, \quad (7.26)$$

де κ – питома електропровідність насиченого розчину, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;

λ_+^0, λ_-^0 – рухливість катіону і аніону, на які дисоціює важкорозчинна сполука, ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$).

7.6 Кондуктометричне титрування

Кондуктометричним титруванням називають метод визначення концентрації або вмісту речовини з кондуктометричних кривих титрування. У методі кондуктометричного титрування вимірюють питому електропровідність розчину (κ) після послідовного додавання невеликих порцій стандартного розчину (титранту) і будують криву титрування $\kappa - V$ (об'єм титранта). Точку еквівалентності знаходять графічним методом за різкою зміною електропровідності. Слід зазначити, що для побудови кривої титрування часто не обов'язково розраховувати значення питомої електропровідності κ , а можна обмежитися величиною $W = 1/R$.

Кондуктометричне визначення вмісту речовин ґрунтується на тому, що при титруванні за рахунок взаємодії титранту з речовиною змінюється іонний склад розчину і концентрація іонів.

Для того, аби похибки титрування були мінімальними потрібно, щоб:

- реакція між титрантом і речовиною, що визначають, була необоротна;

- реакція проходила швидко і стехіометрично;
- концентрація титранту має бути в 10 разів більшою за концентрацію розчину, який титрують, щоб його об'єм у комірці при титруванні мало змінювався.

Кондуктометричне титрування потребує більше часу, ніж титрування з кольоровими індикаторами, але цей метод має ряд суттєвих переваг. Його можна використовувати:

- при аналізі каламутних, забарвлених розчинів або розчинів з осадами, в яких неможливо визначити точку еквівалентності;
- при титруванні суміші кислот або лугів, коли неможливо підібрати індикатор;
- при визначенні концентрації дуже слабких або розбавлених кислот чи лугів.

При кондуктометричному титруванні виключається можливість перетитрування розчину, що має місце в разі індикаторного титрування.

Характер зміни електропровідності, а відповідно і вид кондуктограми, визначаються природою реагуючих речовин. Розглянемо деякі типи кондуктометричних кривих титрування.

Крива титрування сильної кислоти сильним лугом

Розглянемо титрування розчину сильної кислоти HCl сильним лугом NaOH:



Питома електропровідність κ розбавленого розчину хлоридної кислоти ($\alpha=1$) до додавання лугу визначається, перш за все, наявністю іонів водню, які мають найвищу серед іонів рухливість. При додаванні до розчину кислоти титранту NaOH електрична провідність різко зменшується внаслідок заміщення найбільш рухливих іонів H^+ менш рухливими іонами Na^+ (див. табл. 3). Зменшення електричної провідності буде мати місце до точки еквівалентності (т.е.), тобто до моменту, коли вся кислота буде відтитрована лугом (рис. 20, пряма AB).

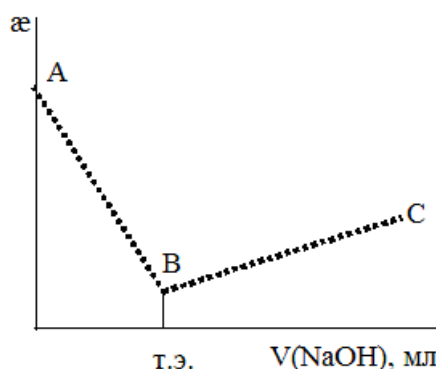


Рисунок 20 – Крива титрування сильної кислоти HCl сильним лугом NaOH

У точці еквівалентності електрична провідність мінімальна внаслідок того, що в розчині знаходяться тільки іони Na^+ і Cl^- , які мають низьку рухливість. Після точки еквівалентності подальше додавання лугу призводить до різкого збільшення електропровідності (рис. 20, пряма BC), що зумовлено збільшенням загальної кількості іонів і особливо іонів OH^- , які мають досить високу

рухливість, але значно меншу ніж рухливість іонів H^+ . Тому збільшення електричної провідності по ВС буде більш похилим, ніж зменшення по АВ.

Точку еквівалентності знаходять графічним методом. Знаючи об'єм і концентрацію лугу, що пішов на титрування певного об'єму розчину кислоти, розраховують концентрацію кислоти та її масу:

$$C(HCl) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(HCl)}, \quad (7.27)$$

$$m(HCl) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(HCl)}{V(HCl)}. \quad (7.28)$$

де $C(HCl)$, $C(NaOH)$ – молярні концентрації кислоти та лугу, відповідно, моль/л; $V(HCl)$ – об'єм розчину кислоти, що титрувався, мл; $V(NaOH)$ – об'єм розчину лугу, що пішов на повну нейтралізацію HCl , мл; $m(HCl)$ – маса хлоридної кислоти, г; $M(HCl)$ – молярна маса хлоридної кислоти, г/моль.

Крива титрування слабкої кислоти сильним лугом

Розглянемо титрування слабкої оцтової кислоти CH_3COOH сильним лугом $NaOH$ (рис. 21).

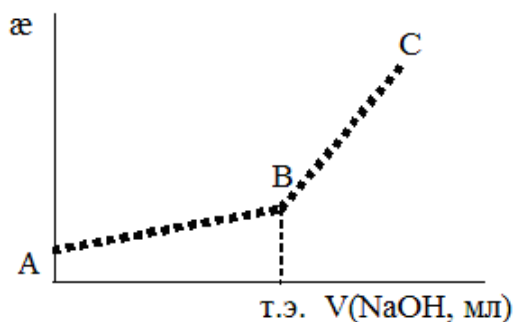
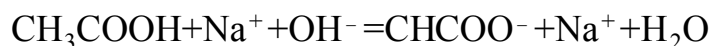


Рисунок 21 – Крива кондуктометричного титрування слабкої кислоти CH_3COOH сильним лугом $NaOH$

Електрична провідність розчину до точки еквівалентності незначно зростає (рис.21, пряма АВ), внаслідок заміщення малодисоційованих молекул кислоти добре дисоційованими молекулами солі, однак оскільки рухливість утворених іонів Na^+ і CH_3COO^- мала, то і зростання електричної провідності незначне. Після точки еквівалентності має місце різке зростання електричної провідності, що пов'язане з появою в розчині іонів OH^- з високою рухливістю (рис. 21, пряма ВС). Розрахунок концентрації та маси кислоти проводять згідно з рівняннями (7.27, 7.28).

Крива титрування суміші слабкої і сильної кислот сильним лугом

При титруванні суміші слабкої і сильної кислот сильним лугом (рис. 22) крива титрування має два зломи, що відповідають двом точкам еквівалентності: перша показує об'єм лугу, який пішов на титрування сильної кислоти (рис. 22, точка В), а друга дає загальний об'єм лугу, витраченого на титрування обох кислот (рис. 22, точка С).

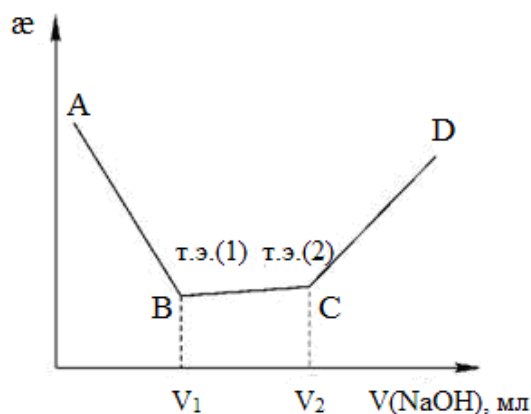


Рисунок 22 – Крива титрування суміші сильної і слабкої кислот сильним лугом

Різке зниження електричної провідності при титруванні сильної кислоти (рис. 22, пряма АВ) пов'язане із зменшенням концентрацій іонів H^+ , які мають найвищу рухливість. Незначне зростання електропровідності при титруванні слабкої кислоти (рис. 22, пряма ВС) пов'язане із появою в розчині менш рухливих іонів Na^+ і CH_3COO^- .

Досить різке зростання електропровідності на останній ділянці кривої титрування (рис. 22, пряма CD) пов'язане із появою рухливих іонів OH^- .

Якщо титрується, наприклад, суміш хлоридної і оцтової кислот, то розрахунок їх вмісту проводять за наступними формулами:

– *концентрація хлоридної кислоти*

$$C(HCl) = \frac{C(NaOH) \cdot V_1(NaOH)}{V_2} \text{ (моль /л)}, \quad (7.29)$$

де V_1 – об'єм $NaOH$, що пішов на титрування HCl (об'єм $NaOH$ у першій точці еквівалентності В), мл; V_2 – об'єм проби, що титрують, мл.

– *маса хлоридної кислоти*

$$m(HCl) = \frac{C(NaOH) \cdot V_1(NaOH) \cdot M(HCl)}{1000} \text{ (г)}, \quad (7.30)$$

- *концентрація оцтової кислоти*

$$C(CH_3COOH) = \frac{C(NaOH) \cdot (V_3 - V_1)}{V_2} \text{ (моль/л)}, \quad (7.31)$$

де V_3 – об'єм розчину $NaOH$ у другій точці еквівалентності С, мл.

– *маса оцтової кислоти*

$$m(CH_3COOH) = \frac{C(NaOH) \cdot (V_3 - V_1) \cdot M(CH_3COOH)}{1000} \text{ (г)}. \quad (7.32)$$

7.7 Контрольні запитання

1. Який параметр виміряють в кондуктометрії?
2. Чим зумовлена електропровідність розчинів?
3. Що таке питома електропровідність? Від яких факторів і як вона залежить?
4. Що таке еквівалентна електропровідність? Як вона пов'язана з питоною електропровідністю? Від яких факторів і як вона залежить?
5. Чому дорівнює гранична еквівалентна електропровідність?
6. В яких одиницях виміряють питому і еквівалентну електропровідності?
7. Що таке константа кондуктометричної комірки?
8. На якому рівнянні ґрунтується пряма кондуктометрія?
9. Як змінюються питома і еквівалентна електропровідність при збільшенні температури і концентрації?
10. Які електроди використовують у кондуктометрії?
11. Що таке кондуктометричне титрування? Для чого воно використовується?
12. Криві кондуктометричного титрування – це залежність якого параметру від якого?
13. Що таке солевміст? Як його визначають?

ТЕМА 8 ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

8.1 Загальна характеристика метода

Потенціометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електро-
рушійних сил (Е) гальванічних елементів

$$E = \varphi_{\text{КАТ.}} - \varphi_{\text{АН.}}, \quad (8.1)$$

де $\varphi_{\text{КАТ.}}$ і $\varphi_{\text{АН.}}$ – електродні потенціали катода і анода гальванічного елемента, В.

Електрод електрохімічний – електронний провідник струму (метали, графіт), який контактує з іонними провідниками струму (електролітами). Прикладом електроду є цинкова пластина занурена у розчин добре розчинної солі цинку, наприклад ZnSO_4 . Схему такого електроду записують як $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$ або $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$.

Електродний потенціал – різниця електричних потенціалів (стрибок потенціалів), що виникає на межі поділу «електрод — розчин».

Гальванічний елемент – це пристрій, за допомогою якого хімічна енергія окисно-відновних реакцій, що відбуваються в них, перетворюється в електричну енергію.

У найпростішому випадку гальванічний елемент складається з двох різних електродів (металевих пластин), з'єднаних через вольтметр металевим провідником, і занурених у розчини їх іонів (солей). Окиснення протікає на одному

електроді (*анод*), а відновлення на іншому (*катод*). Електрони передаються від відновника до окисника по зовнішньому ланцюгу, в результаті чого виникає електричний струм.

Щоб визначити, який електрод у гальванічному елементі відіграє роль анода, а який – катода, необхідно порівняти значення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем.

Анодом є електрод, виготовлений з більш активного металу, електродний потенціал якого має більш від'ємне значення. Анод – негативний електрод, у схемах гальванічних елементів він позначається знаком мінус А(-).

Катодом є електрод, виготовлений з менш активного металу, електродний потенціал якого має більш додатне значення. Катод – позитивний електрод, він позначається знаком плюс К(+). На рисунку 23 наведено приклад цинково-мідного гальванічного елемента.

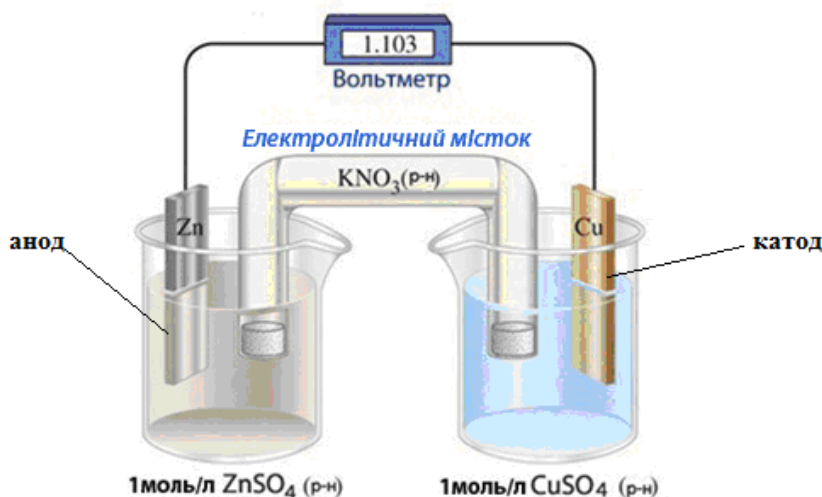


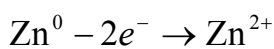
Рисунок 23– Цинково-мідний гальванічний елемент

Схема цього гальванічного елемента

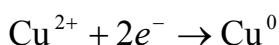


Процеси, які перебігають у мідно-цинковому гальванічному елементі можна відобразити такими рівняннями:

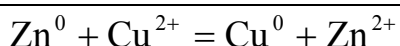
Анодний процес А(-).



Катодний процес К(+)



Сумарний процес



Таким чином, за рахунок протікання цієї окисно-відновної хімічної реакції у мідно-цинковому гальванічному елементі утворюється безперервний потік електронів (електричний струм), який рухається по зовнішньому ланцюгу від анода до катода. Електрорушійна сила цього гальванічного елемента розраховується, як

$$E = \varphi_{\text{КАТ.}} - \varphi_{\text{АН.}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

8.2 Електродні потенціали. Рівняння Нернста

Потенціал електроду φ залежить від низки факторів:

- природа електрода;
- температура;
- співвідношення активностей (концентрацій) окисленої і відновленої форм речовини, що приймають участь в електродних реакціях.

Залежність потенціалу електроду φ від цих факторів описується рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[Ox] \cdot \gamma_{Ox}}{[Red] \cdot \gamma_{Red}}, \quad (8.2)$$

де φ^0 – стандартний електродний потенціал, В.

R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,312 Дж/моль·К;

T – абсолютна температура, К;

F – стала Фарадея, що дорівнює 96500 Кл/моль;

n – кількість електронів, що бере участь у електродній реакції;

a_{Ox}, a_{Red} – активності окисленої та відновленої форм речовини, відповідно, моль/л;

$[Ox], [Red]$ – молярні концентрації окисленої та відновленої форм речовини, моль/л;

$\gamma_{Ox}, \gamma_{Red}$ – коефіцієнти активності (безрозмірні величини).

Згадаємо, що таке активність. У розчинах сильних електролітів концентрація іонів досить велика, тому сили міжйонних взаємодій ($K^+ + A^- = KA$) виявляються помітними вже за малих концентрацій електроліту. В результаті таких міжйонних взаємодій усі властивості електроліту, що залежать від числа іонів, виявляються слабкішими, ніж варто того було б очікувати за повної дисоціації електроліту. Тому для опису стану іонів в розчинах сильних електролітів часто користуються, поряд з концентрацією іонів, їх активністю, яку нерідко називають активна концентрація. Проте така назва є суперечливою.

Активність a_{\pm} – умовна (ефективна) концентрація іонів, відповідно до якої вони діють в хімічних процесах. Активність іона a_{\pm} (моль/л) пов'язана з його молярною концентрацією в розчині C (моль/л) співвідношенням:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} C,$$

де γ_{\pm} – коефіцієнт активності іона (катіона або аніона), безрозмірна величина.

Коефіцієнт активності іона γ_{\pm} характеризує міру відхилення реальних розчинів, що враховують міжйонні взаємодії, від ідеальних розчинів, у яких відсутня взаємодія іонів.

Значення γ_{\pm} залежать від складу і концентрації розчину, від заряду і природи іона. Проте, у розведених розчинах ($C \leq 0,05$ моль/л) природа іона слабо позначається на величині його коефіцієнта активності. Наближено можна вва-

жати, що в розведених розчинах коефіцієнт активності іона в даному розчиннику залежить тільки від заряду іона та іонної сили розчину I .

Іонною силою розчину I називають величину, що розраховується як напівсума добутку молярних концентрацій усіх іонів C , що знаходяться у розчині, на квадрат їх заряду z .

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2).$$

Іонна сила характеризує електростатичну взаємодію іонів у розчині. Експериментально встановлено, що зі збільшенням іонної сили розчину коефіцієнт активності знижується. За значенням іонної сили розведених розчинів сильних електролітів обчислюють коефіцієнти активності іонів за формулою:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}.$$

За стандартних умов: температура $298,15\text{K}$, тиск $P = 101,325 \text{ кПа}$ (760 мм рт. ст.) і підстановці значень усіх констант (R , F , T), рівняння Нернста набуває вигляду:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}] \cdot \gamma_{\text{Ox}}}{[\text{Red}] \cdot \gamma_{\text{Red}}}. \quad (8.3)$$

Якщо молярна концентрація менша за $0,05$ моль/л, то коефіцієнти активності $\gamma_{\text{Ox}}, \gamma_{\text{Red}}$ близькі до 1 і тоді в рівнянні (8.3) можна використовувати звичайні молярні концентрації:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}. \quad (8.4)$$

8.3 Класифікація електродів у потенціометрії

В потенціометрії використовують електроди наступних типів:

- електроди I роду;
- електроди II роду;
- окисно – відновні електроди;
- іонселективні (мембранні) електроди (ICE).

Електроди I роду. Типовими представниками таких електродів є металічні електроди занурені в розчини своїх солей Me / Me^{n+} . Потенціали цих електродів залежать від концентрації катіона металу в розчині:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg [Me^{n+}] \quad (8.5)$$

До них відносяться також газові (водневий) і амальгамні електроди.

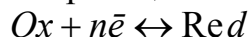
Електроди II роду – це електроди, в яких поверхня металічних електродів покрита малорозчинною сіллю того ж металу, занурені в розчин другої добре розчинної у воді солі з аналогічним аніоном. Прикладом таких електродів є: каломельний електрод $\text{KCl(розч.)}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} \mid \text{Pt}$ і хлорсрібний електрод $\text{KCl(нас.)} \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$.

Потенціали таких електродів залежать від концентрації аніона в розчині, спільного з матеріалом електрода:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg[A^{n-}] \quad (8.6)$$

Електроди II роду, зазвичай, використовують як *електроди порівняння*. До будови цих електродів ми ще повернемося.

Окисно - відновні (редокс) електроди – це інертні електроди (з платини, золота, графіту тощо), занурені в розчин, який містить окислену (*Ox*) і відновлену (*Red*) форми визначаємої речовини, наприклад, $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$. На поверхні таких електродів протікає оборотна реакція:



Потенціал електрода визначається співвідношенням концентрацій окисленої і відновленої форм даної речовини і розраховується за рівнянням:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (8.7)$$

Характерною ознакою електродів I і II роду, а також окисно-відновних електродів є те, що на їх поверхні протікають електрохімічні реакції з переносом електронів.

Іонселективні (мембранні) електроди (ІСЕ) – це електроди, на поверхні яких протікають електрохімічні реакції з *переносом іонів*. Основним елементом іонселективних електродів є мембрана, яка є специфічно чутливою до певного іону. Тому такі електроди називають також *мембранними* електродами. Потенціал ІСЕ електродів виникає на межі поділу «зовнішня поверхня мембрани – розчин» і залежить від концентрації певних іонів, які сорбуються на чутливій до цього іону мембрані електрода. Мембрани можуть бути твердими, скляними і рідинними. Найбільш відомим ІСЕ є скляний електрод, який використовують для визначення рН розчинів.

В потенціометрії гальванічний елемент складають з двох електродів: *індикаторного електрода*, потенціал якого залежить від концентрації визначаємого іону, та *електрода порівняння*, потенціал якого є сталим, добре відтворюється і не залежить від концентрації та складу розчину, в який він занурений. Електрод порівняння використовують як еталон, відносно якого вимірюють потенціал індикаторного електрода. Спрощена схема такого гальванічного елемента наступна:

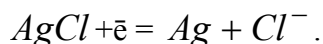
Індикаторний електрод | Аналізований розчин | Електрод порівняння

Електроди порівняння. Прикладом електродів порівняння є хлорсрібний і каломельний електроди, які є електродами II роду.

Хлорсрібний електрод можна представити у вигляді схеми:



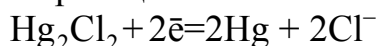
Тобто він представляє собою срібний дріт, вкритий шаром малорозчинної солі $AgCl$, який занурений, зазвичай, у насичений розчин KCl . На хлорсрібному електроді перебігає реакція



Каломельний електрод можна представити у вигляді схеми:



Електрод представляє собою платиновий дріт, який занурений у шар добре очищеної ртуті завтовшки 4 – 5 см, вкритий шаром каломельної пасти (Hg_2Cl_2). Зверху паста вкрита шаром кристалічного хлориду калію та його насиченим розчином. На електроді перебігає реакція:



Потенціал, як хлорсрібного так і каломельного електродів, залежить виключно від концентрації (активності) аніонів хлору Cl^- (див. рівняння 8.6) і не залежить від концентрації визначаемого іона.

Стандартні електродні потенціали хлорсрібного й каломельного електродів при 25^0C наступні:

Хлорсрібний електрод $KCl(\text{нас.}|AgCl, Ag$ +0,2224 В.

Насичений каломельний електрод $KCl(\text{нас.}), Hg_2Cl_2 | Hg | Pt$ +0,2415 В.

Одномолярний каломельний електрод $1M KCl, Hg_2Cl_2 | Hg | Pt$ +0,2828 В.

Децимолярний каломельний електрод $0,1M KCl, Hg_2Cl_2 | Hg$ +0,3365 В

Вимоги до електродів порівняння:

1. Потенціал електроду не повинен залежати від концентрації іону, що визначають.
2. Потенціал електроду повинен мало залежати від температури.
3. Електроду повинен мати високу відтворюваність потенціалу.

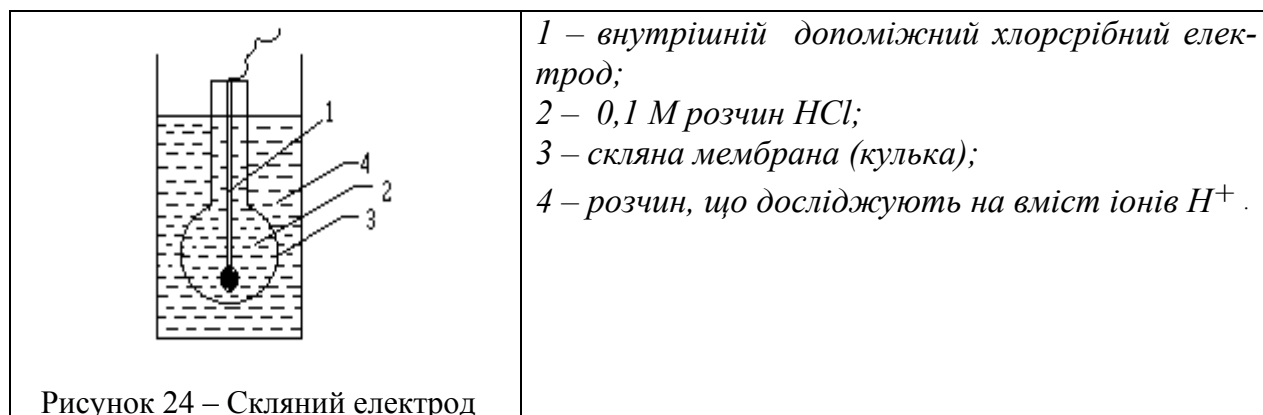
Індикаторні електроди. Як індикаторні електроди використовують металеві електроди I роду, виготовлені з хімічно інертних металів (платина, золото, графіт тощо) та іонселективні (мембранні) електроди.

Вимоги до індикаторних електродів

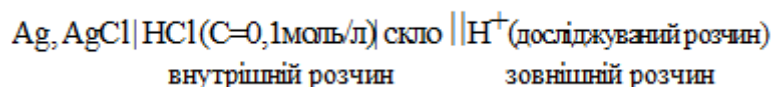
1. Потенціал електроду повинен встановлюватися швидко і добре відтворюватися.
2. Електрод повинен бути оборотним тільки відносно певного іона.
3. Електрод повинен бути стійким до хімічних впливів інших іонів та компонентів середовища.

Найбільш відомим індикаторним електродом є скляний електрод, який використовують для визначення рН розчинів.

Скляний електрод. Це іонселективний електрод. Головною частиною цього електрода є тонка скляна мембрана у формі пустотілої кульки, яка припаяна до скляної трубки діаметром 1-1,5 см. Кулька заповнена розчином HCl з концентрацією 0,1 моль/л. У цей розчин занурено допоміжний хлорсрібний електрод, що виконує роль зовнішнього виводу скляного електрода для його підключення до однієї з клем приладу, що вимірює значення електричного потенціалу (рис. 24).

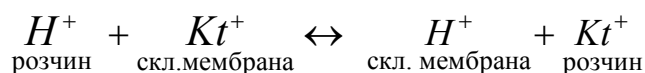


Схематично будова зображеного на рисунку 24 скляного електрода має вигляд

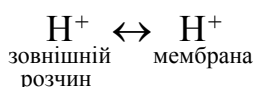


Механізм виникнення електродного потенціалу в скляному електроді

У склад скляної мембрани входять катіони натрію, калію, літію, які здатні до обміну з катіонами водню H^+ зовнішнього розчину, тоді як аніони скла міцно зв'язані з його структурою і до обміну з іонами розчину не здатні. Для набування електродом H^+ – функції, кульку скляного електрода занурюють спочатку в дистильовану воду, де витримують кілька годин (стадія гідратації скла), а потім – на 2-3 доби в 0,1 М розчин HCl до встановлення рівноваги:



В результаті цієї процедури на зовнішній поверхні мембрани виникає шар адсорбованих іонів H^+ певної концентрації (C). При зануренні такого електрода в розчин, що досліджують, з невідомою концентрацією іонів H^+ (C_x) на межі поділу «зовнішня поверхня мембрани – розчин» виникає потенціал за рахунок перебігу електродної реакції



Підкреслимо, що характерною ознакою іонселективних електродів є те, що на міжфазових поділах «мембрана-розчин» відбуваються не електронні процеси, а іонно-обмінні.

Залежність потенціалу електроду $\varphi_{\text{скл.}}$ від концентрації іонів H^+ зовнішнього розчину лінійна і описується рівнянням :

$$\varphi_{\text{скл.}} = \varphi_{\text{скл.}}^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg[H^+]. \quad (8.8)$$

Якщо позначити множник $\frac{2,3RT}{F} = \theta$, то рівняння (8.8) набуває вигляду

$$\varphi_{\text{скл.}} = \varphi_{\text{скл.}}^0 + \theta \lg[H^+];$$

або оскільки $pH = -\lg[H^+]$, то

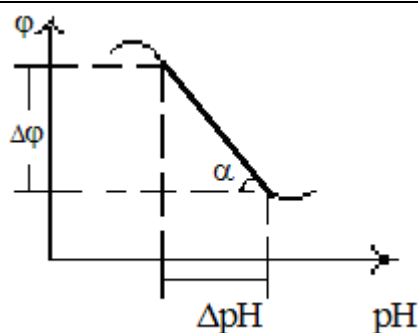
$$\boxed{\varphi_{\text{скл.}} = \varphi_{\text{скл.}}^0 - \theta pH}, \quad (8.9)$$

де $\varphi_{\text{скл.}}^0$ – певна стала для кожного скляного електроду, В. Її ні в якому разі не слід ототожнювати зі стандартним електродним потенціалом. Це індивідуальна характеристика кожного скляного електроду. У величину $\varphi_{\text{скл.}}^0$ входять потенціали зовнішнього і внутрішнього електродів порівняння і так званий потенціал асиметрії, що виникає в результаті різних механічних і хімічних впливів на зовнішню і внутрішню поверхню мембрани, величина його змінюється в процесі експлуатації електрода. Правильні результати можна отримати при регулярному градуюванні скляного електрода за стандартними буферними розчинами.

$$\theta = \frac{2,3RT}{F} - \text{крутизна електродної функції, В.}$$

Крутизна електродної функції θ – важлива характеристика електрода, що визначає його чутливість. Для *однозарядних* іонів при температурі 298К величина $\theta = 0,059$ В (59 мВ); для *двозарядних* іонів $\theta = 0,0296$ В (29,6 мВ). При відхиленні значення θ більш, ніж на 10% від стандартного значення, електрод стає непридатним для роботи.

Рівняння (8.9) – це рівняння прямої у координатах $\varphi_{\text{скл.}}$ від pH (рис. 24). Межа значень pH , де витримується така лінійна залежність 2-10. В сильно кислих (pH менше 2) і сильно лужних (pH більше 10) розчинах спостерігається відхилення від лінійної залежності, тобто електрод втрачає водневу функцію.



Особливість буферних розчинів полягає в тому, що вони створюють певне значення pH розчинів, а також здатні залишатися сталим pH при розведенні або додаванні до розчинів певної кількості кислоти або лугу.

$$\operatorname{tg} \alpha = \theta = \frac{\Delta \varphi}{\Delta pH}$$

Рис. 24 – Залежність потенціалу електроду від pH розчину

Перед використанням скляного розчину його перевіряють (калібрують). Для цього складають гальванічний елемент із скляного та хлорсрібного електродів і експериментально вимірюють його електрорушійну силу (E) в буферних розчинах з відомим значенням pH .

8.4 Класифікація потенціометричного метода аналізу

Потенціометричні методи аналізу поділяють на 2 типи методів:

- пряма потенціометрія (іонометрія);
- потенціометричне титрування.

8.4.1 Метод прямої потенціометрії. Визначення pH розчинів

Метод прямої потенціометрії ґрунтується на прямому використанні рівняння Нернста для знаходження концентрації (активності) визначаемого іону.

Для цього необхідно:

- для серії стандартних розчинів виміряти електрорушійні сили E ;
- побудувати градуйований графік залежності E від концентрації стандартних розчинів визначаемого іона C ;
- виміряти E розчину, що досліджують і за градуйованим графіком знайти концентрацію визначаемого іону.

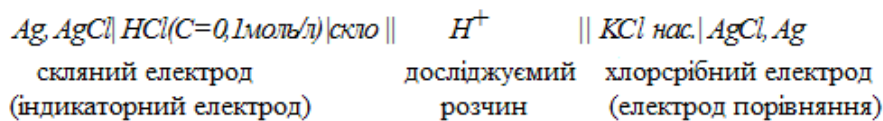
Прикладом прямої потенціометрії є pH -метрія, за допомогою якої можна визначити pH водних розчинів.

Визначення pH методом градуйованого графіка

Для визначення pH розчинів збирають гальванічний елемент. В якості індикаторного електроду використовують іонселективний скляний електрод, в якості електрода порівняння – хлорсрібний електрод. Далі вимірюють електро-

рушійну силу (E) гальванічного елементу, величина якої залежить від концентрації іонів H^+ у розчині.

Схема гальванічного елементу для потенціометричних вимірювань зі скляним електродом має вигляд



Електрорушійна сила такого елементу (E) визначається як різниця потенціалів хлорсрібного $\varphi_{х.с}$ і скляного $\varphi_{скл}$ електродів:

$$E = \varphi_{х.с} - \varphi_{скл}. \quad (8.10)$$

З урахування рівняння (8.9) для $\varphi_{скл}$ і те, що $\varphi_{х.с} = \text{const}$ і $\varphi_{скл}^0 = \text{const}$, остаточний вираз залежності E від pH має вигляд:

$$E = \text{const} + \theta pH. \quad (8.11)$$

Згідно з рівнянням (8.8) графік залежності E від pH представляє собою пряму не з початку координат (рис. 25).

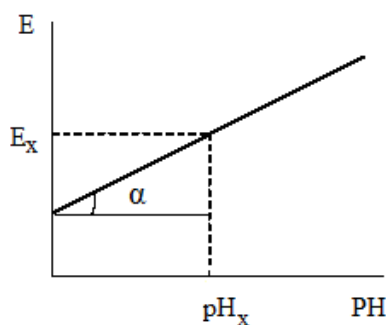


Рисунок 25 – Залежність електрорушійної сили E від pH

Вимірювання E здійснюється, як правило, *компенсаційним методом* – коли E певного гальванічного елементу точно компенсується зовнішнім джерелом напруги (згадаємо закон Ома $I = U/R$) і отже електричний струм через гальванічний елемент практично не буде проходити ($\sim 10^{-13} - 10^{-14}$ А). Завдяки цьому в розчинах, не будуть відбуватися явища поляризації електродів, які приводять до електролізу. Для вимірювання E використовують прилади, які мають назву *іоніметри*, зокрема, для вимірювання pH використовують *pH-метр*.

Алгоритм визначення pH розчину

1. Готується серія буферних розчинів – розчинів, pH яких є сталими величинами (1,86; 4,01; 6,86; 9,18).
2. Вимірюється E (мВ) усіх буферних розчинів.
3. За результатами вимірів будують калібрувальний графік у координатах $E = f(pH)$ (рис. 25).

4. Розраховують за рівнянням крутизну функції ($\theta = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta E}{\Delta pH}$) і роб-

лять висновок про придатність вибраного електрода для подальших досліджень. Для однозарядних іонів при температурі 298K величина $\theta = 0,059 \text{ В}$ (59 мВ);

5. Для визначення pH розчину, що досліджується, вимірюють його значення E_x (так само, як це робили з буферними розчинами) і за побудованим калібрувальним графіком встановлюють значення pH .

8.4.2 Потенціометричне титрування

Метод потенціометричного титрування ґрунтується на реєстрації зміни E гальванічного елемента (або pH розчину) при поступовому додаванні певного об'єму титранта V . За цими даними будують криву титрування – графік залежності E від об'єму титранту V , або pH від V . Наприклад, при титруванні хлоридної кислоти (HCl) сильним лугом NaOH потенціометрична крива титрування має вигляд (рис. 26 а, б).

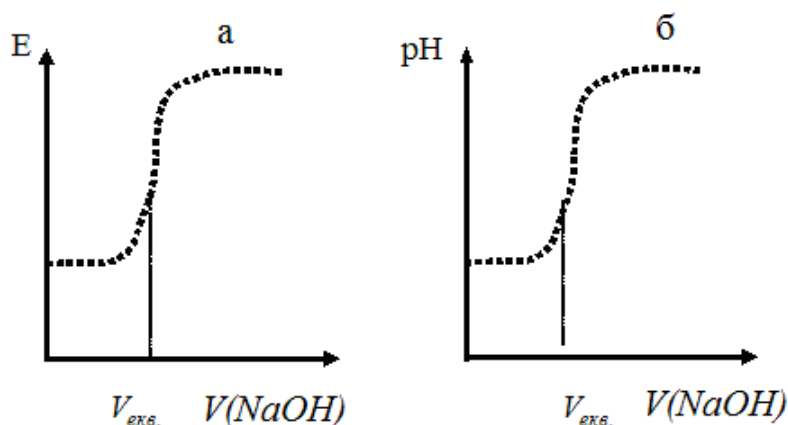


Рисунок 26 – Інтегральна крива потенціометричного титрування розчину HCl розчином NaOH

Точку еквівалентності знаходять за різкою зміною (стрибком) E (або pH) поблизу точки еквівалентності. Для більш точного знаходження точки еквівалентності будують *диференційну криву* титрування – залежність $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ від об'єму титранту V або $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ від об'єму титранту V (рис. 27, а, б).

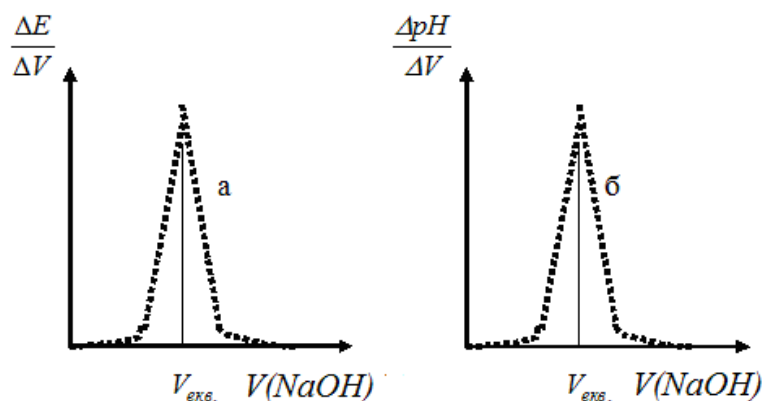


Рисунок 27 – Деференційна крива потенціометричного титрування розчину HCl розчином NaOH

Розрахунок концентрації визначаемого іона (речовини) здійснюють, як у звичайному титриметричному методі аналізу:

$$C(HCl) = \frac{C(NaOH)V(NaOH) \times 1000}{V(HCl)}, \text{ ммоль/л.}$$

8.5 Контрольні запитання

1. Який параметр вимірюють у прямій потенціометрії?
2. Що таке електроди I і II роду? Чим вони відрізняються? Від чого і як залежить величина потенціалу обох електродів?
3. Що таке іонселективні електроди? За рахунок чого і де виникає потенціал?
4. Яку назву має рівняння, що пов'язує потенціал електроду з концентрацією певного іону?
5. Які фактори впливають на значення електродного потенціалу?
6. Чим відрізняється механізм виникнення потенціалу на електродах I і II роду, а також на іонселективних електродах?
7. Що таке n у рівнянні Нерста?
8. Що таке скляний електрод? Яка його будова?
9. Який гальванічний елемент складають для визначення рН розчинів?
10. Що таке крутизна електродної функції? Що вона характеризує?
11. Що таке криві потенціометричного титрування? Які криві титрування вам відомі?
12. Як знаходять точку еквівалентності за кривими потенціометричного титрування?
13. Недоліки і переваги потенціометрії.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ

1. Практикум по физико-химическим методам анализа /Под ред. Петрухина О.М. – М.: Химия – 1987. – 245 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. Часть 2. Физико-химические методы анализа. / В.П. Васильев. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (Аналитика). Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные методы анализа) / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2001. – 559 с.
4. Дорохова Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высшая школа, 1991. – 256 с.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозов, Л.А. Кочергина; под. ред. В.П. Васильева. – М: Дрофа, 2006. – 414 с.
6. Луцевич Д.Д. Аналітична хімія: підручник / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – Київ: Медицина, 2009. – 416 с.

Навчальне видання

МУРАЄВА ОЛЬГА ОЛЕКСІЇВНА

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

З ДИСЦИПЛІНИ

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ВОДИ

*(для студентів 2-3 курсу денної і заочної форм навчання
напряму підготовки 6.060103 – Гідротехніка (водні ресурси))*

Відповідальний за випуск *О. О. Мураєва*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *О. О. Мураєва*

План 2015, поз. 45Л

Підп. до друку 08.06.2015

Друк на різнографі

Зам. №

Формат 60×84/16

Ум. друк. арк. 3,8

Тираж 50 пр.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,

вул. Революції, 12, Харків, 61002

Електронна адреса: rektorat@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 4705 від 28.03.2014 р.